TECHNOSUP

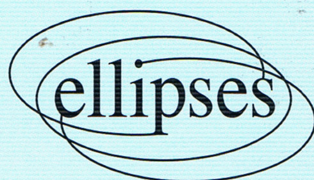
Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Analyse des eaux

Réglementation, analyses volumétriques et spectrophotométriques, statistiques
Cours et exercices corrigés

Claude CARDOT Arnaud GILLES



TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Analyse des eaux

Réglementation, analyses volumétriques et spectrophotométriques, statistiques

Cours et exercices corrigés

Claude CARDOT   Arnaud GILLES

Professeurs agrégés
Lycée Borda, Dax



Du même auteur, dans la même collection

- **Les traitements de l'eau.** Cours et problèmes d'examens (B) 256 p.
  Claude CARDOT
- **Techniques appliquées au traitement de l'eau** (B) 256 p.
  Coordination C. CARDOT

Dans la même collection

- **Les techniques de laboratoire.** Purifications, analyses (A) 160 p.
  E. BOURGUET, C. AUGE
- **Séparation et analyse des biomolécules.** Méthodes physicochimiques (B) 256 p.
  Jean-Pierre SINE
- **Biodégradation des matériaux** (C) 288 p.
  A. CORNET, F. FEUGEAS, B. TRIBOULET
- **Gestion des déchets.** Réglementation, organisation, mise en œuvre (A) 224 p.
  Thomas ROGAUME
- **Traitement des déchets.** Valorisation, élimination (A) 288 p.
  Ahmed ADDOU
- **La lutte biologique.** Application aux arthropodes et adventices (B) 320 p.
  Bernard PINTUREAU

ISBN 978-2-7298-83478

32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15



www.editions-ellipses.fr

AVANT-PROPOS

A partir des années 1800, dans un mouvement innovateur de la chimie et de la biologie, la nécessité d'assurer aux populations la qualité de l'eau consommée s'imposa aux différents intervenants de la santé publique. Cette action générale se déclina en plusieurs points. La protection de la ressource, le traitement de l'eau distribuée ainsi que la mise en place d'analyses physico-chimiques et microbiologiques permettant d'appliquer une réglementation sanitaire stricte et scientifique en constituent les outils.

Cet ouvrage explique la réglementation et la législation applicables aux eaux potable et usée, classe les analyses physico-chimiques en trois parties selon la technique employée (volumétrique, spectrophotométrique, spécifique à l'eau usée et aux boues biologiques). Les méthodes sont en général normalisées NF par l'AFNOR (Agence Française de NORmalisation), EN par le CEN (Comité Européen de Normalisation) ou ISO par OIN (Organisation Internationale de Normalisation). La dernière partie aborde d'une façon explicite et pédagogique le traitement statistique des résultats expérimentaux obtenus dans le but de valider une analyse quelconque.

Toutes les analyses présentées sont réalisables dans un laboratoire de chimie possédant un matériel extrêmement usuel. Chaque dosage est traité théoriquement puis le mode opératoire est détaillé afin d'être le plus explicatif possible. Un nombre important d'exercices d'application entièrement corrigés permet d'approfondir les connaissances.

La microbiologie n'est qu'évoquée dans cet ouvrage. Les analyses physico-chimiques et les notions statistiques n'ont pas été traitées d'une façon exhaustive afin de rester focalisées sur l'essentiel des méthodologies les plus répandues. Il s'agit de notre choix.

Les auteurs

Remerciements à :

M. CHEZE, directeur de collection, pour sa confiance.

M. LEYRAL, Inspecteur général, décédé en 2007, pour m'avoir permis d'enseigner en BTS "Métiers de l'eau ".

Aux différentes promotions des étudiantes et étudiants du BTS Métiers de l'eau du lycée de Borda de Dax qui nous ont permis de "roder" cet ouvrage.

M. et Mme GILLES, mes parents, pour m'avoir soutenu et incité à aller le plus loin possible dans mes études.

TABLE DES MATIERES

Partie A : Législation – Réglementation

Chapitre I

REGLEMENTATION SANITAIRE DE L'EAU POTABLE

Une réglementation est le reflet d'un consensus général à un moment donné des connaissances, des techniques et de leur mise en œuvre tant en matière préventive ou curative. Cette définition devait s'appliquer à la production, distribution et consommation d'une eau à visée humaine afin de protéger la Santé publique. Il fallait mettre en évidence les liens entre la santé et l'eau, évaluer le plus finement possible les risques chimiques et microbiologiques en-courus en les quantifiant puis élaborer des textes de droit s'imposant à tous.

1. ETABLISSEMENT D'UNE RELATION EAU ➔ SANTE

1.1. Considérations générales

En ce qui concerne le sens eau ➔ santé, on constate dans l'eau la présence de certains "agents", substances ou micro-organismes, de telle nature et en telle quantité, que suivant les connaissances sur le pouvoir infectieux ou toxique de ces agents, on peut ou on doit supposer que l'eau qui les contient est dangereuse pour la santé publique.
Dans le sens inverse, on constate l'existence de manifestations pathologiques dans un groupe de personnes et que le seul paramètre commun pour expliquer ces troubles est la consommation de la même eau. On peut résumer sous forme de schéma, cette relation bijective, soit :

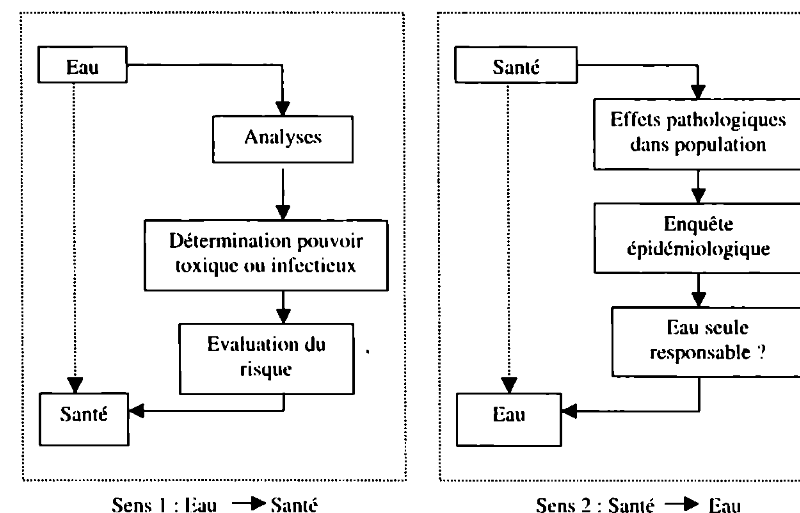


***Schéma 1** : Analyses de la relation eau - santé*

L'épidémiologie est la discipline qui étudie les différents facteurs intervenant dans l'apparition des maladies infectieuses ou non ou de phénomènes morbides déterminés (ex : suicides), ainsi que leur fréquence, leur mode de distribution, leur évolution et la mise en œuvre des moyens nécessaires à leur prévention.

1.2. Etude de la relation

Pour établir d'une façon certaine cette relation de cause à effet, il faut en démontrer les deux sens ce qui est exceptionnel. Le sens 1 (eau ⇒ santé) est le plus souvent le seul retenu. En effet, dans le cas de maladies rares, il est quasiment impossible de regrouper un nombre suffisant de malades pour prouver l'existence du sens 2 (santé ⇒ eau).

Les moyens de connaissance des maladies hydriques sont les suivants :

- Etude des accidents ayant conduit à la mort ou à l'apparition de troubles chez un nombre suffisant de personnes. Malheureusement, il est difficile d'identifier la ou les causes réelles et l'état des paramètres caractéristiques de l'eau lors de la survenue de l'accident. Tel est le cas de la pollution au mercure à Minamata au Japon. Avant de mettre en évidence l'impact du polluant sur la population humaine, l'attention fut portée sur le comportement très bizarre de la gente féline. En effet, ces animaux, se nourrissant de poissons contaminés, présentaient la fâcheuse manie de se "suicider" en se jetant des quais des ports. Avouons que le comportement félin est plus réservé que cela !.
- Etudes toxicologiques menées sur des animaux en n'oubliant pas la difficulté à transposer les résultats à l'homme.
- Etudes épidémiologiques rétrospectives ou prospectives analysant des groupes de populations données par comparaison à un groupe témoin. Les différences existant entre les relations statistiques peuvent être établies entre des valeurs chiffrées décrivant la fréquence et/ou le degré des troubles de santé ou de modification de facteurs biologiques considérés comme représentatifs ou indicateurs de troubles. Les causes sont multifactorielles ce qui entraînent des problèmes de biais.

Aucun de ces moyens de connaissances ne donne entièrement satisfaction. En conséquence, les maladies hydriques sont décrites par un ensemble d'effets sur différentes cibles.

2. MANIFESTATIONS PATHOLOGIQUES HYDRIQUES

Aujourd'hui, environ 1,2 milliards d'individus n'ont pas accès à une source d'eau potable et 2,4 ne disposent pas de système d'assainissement. Selon l'OMS, 3,4 millions de personnes décèdent annuellement de maladies d'origine hydrique dans les pays en voie de développement. Même aux USA, plus d'un demi million d'hommes souffre d'une affection d'origine hydrique sévère et 7,1 millions d'une affection bénigne ce qui provoque 1200 décès par an.
L'impact d'une même infection peut considérablement varier selon le niveau sanitaire de la population. En fonction de ce paramètre, le taux de mortalité d'une gastro-entérite passe de 0,3 à 1,6 % et celui du choléra de 8 à 22 %. Les origines des épidémies de maladies d'origine hydrique sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Origine	Chimique	Protozoaire	Bactérienne	Virale	Non déterminée
Taux	16 %	21 %	18 %	6 %	39 %

Tableau 1 : Origines des affections d'origine hydrique

2.1. Modalités de la contamination

Une contamination peut être due au triptyque suivant : ingestion, inhalation, contact.
L'ingestion peut être directe par le biais de la boisson, des aliments préparés avec de l'eau souillée à la maison et enfin par contamination des fruits et légumes par l'arrosage.
Par contre, dans le cas où les aliments ont été constitués en partie avec de l'eau transformée biologiquement qui a laissé des organismes ou substances qu'elle contenait (conchyliculture, pisciculture), on parle d'un mode indirect.
L'inhalation se fait par le biais d'aérosols qui assurent la pénétration de particules dans les voies pulmonaires. Ce processus peut être en liaison avec l'ingestion directe.
La leptospirose est la maladie caractéristique de la transmission par contact.

2.2. Conséquences de la contamination

Les manifestations pathologiques sont les conséquences principales d'une contamination. Dans le cas d'une substance chimique, on parle d'une intoxication et d'une infection si un micro-organisme en est à l'origine.
Une affection aiguë se manifeste immédiatement après la première agression. En règle générale, les micro-organismes en sont responsables. Dans le cas des polluants chimiques, on note des effets à court terme. Les produits diffusent rapidement dans le corps par le sang. Elle résulte de l'absorption massive du toxique sur une période courte (24 heures). Ces intoxications sont plus ou moins graves. Elles se traduisent par des nausées, vomissements, maux de tête, vertiges ou de la gêne respiratoire.
Les substances toxiques sont à la base des manifestations chroniques qui ont lieu "longtemps" après l'atteinte originelle par sommation d'agressions répétées (effet de dose).
L'intoxication chronique résulte d'une exposition prolongée à un toxique à faible concentration qui entraîne une intoxication insidieuse. Les troubles peuvent apparaître parfois des années après la cessation de l'exposition. On distingue :

- intoxication par accumulation du toxique : le produit s'accumule dans l'organisme jusqu'à l'apparition de symptômes ; ex : le plomb qui provoque le saturnisme,
- intoxication chronique par accumulation des effets : les effets engendrés par des expositions répétées s'additionnent sans que le toxique ne s'accumule ; ex : vapeurs de benzène.

L'intensité de la contamination dépend d'un certain nombre de paramètres. Le premier est la nature de la substance toxique ou l'espèce du micro-organisme. En effet, il faut distinguer les germes pathogènes ou opportunistes mais également tenir compte que ceux-ci peuvent se développer dans l'eau ou dans les aliments souillés. La question de la dose infectante se pose dans les deux cas. La gravité des effets des polluants sur l'organisme dépend :

- de la nature du produit.
- des conditions d'exposition (état physique du produit, durée de l'exposition).
- de la quantité de produit.
- de la plus ou grande sensibilité du sujet.

Il faut noter que certaines substances se lient aux protéines du sang et sont retenues par les différents organes ou tissus selon leurs caractéristiques physico-chimiques. Les organes les plus irrigués comme le cerveau, le foie, la rate ou riches en lipides tels que le cerveau ou le tissu adipeux fixent les toxiques. Le système nerveux est la cible du plomb et des organochlorés et les poumons celle du chrome. Les réactions de biodétoxification par le foie pour rendre plus solubles les molécules hydrophobes afin de les éliminer par voie rénale peuvent les rendre encore plus toxiques. Le benzène transformé en époxybenzène provoque la leucémie et le mercure en ions mercuriques provoquent des troubles du système nerveux.

Limites de qualité			
Paramètres	**Concentration limite**	**Risques**	**Traitement**
Arsenic (As)	10 µL^{-1}	- Toxique pour le système nerveux et la peau. Découplage de la chaîne respiratoire - 3 à 6 mg.L^{-1} : empoisonnement grave avec nausées et crampes musculaires	- Floculation
Cadmium (Cd)	5 µL^{-1}	- Non solubles mais ses sels oui jusqu'à 71 µg.j^{-1} max - Toxique à partir de 100 µg.j^{-1} - Effet cumulatif dans foie et reins - Accidents gastro-intestinaux, rénaux, nerveux - Apport par aliments, eau mais aussi vaisselle en céramique ou en émail soit de 15 à 60 µg.j^{-1}.	- Précipitation et échange ionique
Chrome (Cr)	Cr total = 50 µg.L^{-1}	- Apport alimentaire : 100 à 300 µg.j^{-1} - Cr^{3+} : oligoélément - Cr^{6+} : insoluble, toxique, cancérigène (10 µg.L^{-1} : nécrose hépatique)	- Précipitation chimique et échange ionique
Cyanures totaux (CN)	50 µg.L^{-1}	- HCN mortel à partir de 50 mg : arrêt respiratoire, cyanose - Lié à la vie : vitamine B12 - Limite 4,7 mg.j^{-1} inoffensive par détoxication de l'organisme	- Décyanuration oxydative avec ClO_2, Cl_2 et $KMnO_4$
Cuivre (Cu)	2 µg.L^{-1}	- Canalisations car risque de corrosion - Sels de Cu^{2+} algicides - Toxicité très rare car nouveau goût à partir de 1 à 2 mg.L^{-1}	- Floculation
Fluorure (F^-)	1,5 mg.L^{-1}	- Fluorose - Os de marbre	- Adoucissement (chaux) - Dilution
Nitrate (NO_3^-) **Nitrite (NO_2^-)**	50 mg.L^{-1} 0,1 mg.L^{-1} (usine) 0,5 mg.L^{-1} (robinet)	- Methémoglobinose – Nitrosoamines - Vasodilatation	- Echange ionique - Dénitrification
Mercure (Hg^{2+})	1 µg.L^{-1}	- Forme naturelle : CH_3Hg formé par bactéries - Accumulation chez organismes aquatiques - 0,25 mg.L^{-1} Hg^{2+} : troubles neurologiques et mentaux (Minamata)	- Clarification
Sélénium (Se)	10 µg.L^{-1}	- Chevaux : perte des sabots par consommation plante (astragalus) - Perte de cheveux, ongles par sélénose - Toxique si teneur > 0,01 à 0,1 mg.kg^{-1}.j^{-1} - DJA = 200 µg.j^{-1}	- Clarification puis CAG

***Tableau 2** : Risques chimiques des paramètres ''limites de qualité'' selon le décret 2001-1220*

Paramètres de qualité			
Eléments	**Concentration limite**	**Risques**	**Traitement**
Fer (Fe^{2+})	0.2 mg.L^{-1}	- Non toxique - Mauvais goût, traces sur linge et sanitaires	- Oxydation puis filtration
Sodium (Na^+)	250 mg.L^{-1}	- Hypertension artérielle	- Déminéralisation - Osmose inverse
Sulfate (SO_4^{2-})	250 mg.L^{-1}	- Hyperexcitabilité tube digestif : laxatif à fortes doses	- Osmose inverse - Nanofiltration

***Tableau 3** : Risques chimiques des paramètres ''paramètres de qualité'' répertoriés selon le décret 2001-1220*

Types de manifestations	**Agents responsables**	**Origine**
Origine bactérienne		
Fièvres typhoïdes et paratyphoïdes	*Salmonella typhi – Salmonella paratyphi A et B*	Coquillages, eaux
Leptospirose	*Leptospira*	Eaux, baignades
Dysenterie bacillaire	*Shigella*	Baignades
Choléra	*Vibrio cholereae*	Eaux, coquillages
Gastro-entérites aiguës et diarrhées	*Escherichia coli*(1) – Entérocoques(1) - *Salmonella spp*(2)	Baignades, eaux
Légionelloses	*Legionella pneumophila*	Aérosols
Origine virale		
Hépatites A et E	Virus hépatite A	Eaux, coquillages
Poliomyélite	*Poliovirus*	Eaux
Gastro-entérites aiguës et diarrhées	*Entérovirus – Adénovirus - Réovirus*	Piscines, baignades
Origine parasitaire		
Dysenterie amibienne	*Entamoeba histolytica*	Eaux
Gastro-entérites	*Giardia intestinalis*	Eaux
Gastro-entérites	*Cryptosporidium*	Eaux

(1) répertorié en tant que limite de qualité (0/100 mL) dans le décret 2001-1200
(2) répertorié en tant qu'indicateurs de qualité (coliformes 0/100 mL) dans le décret 2001-1200

***Tableau 4** : Risques microbiologiques*

En cas d'apparition d'une maladie, les réponses de la Santé publique sont les soins apportés au niveau de l'individu et la lutte contre l'extension du phénomène par action sur les causes.
L'action menée vis-à-vis des individus est souvent curative. Néanmoins, la prévention par l'éducation sanitaire et la vaccination sont indispensables. Mais cette action ne concerne pas toutes les maladies notamment celles à moyen ou long terme. Par ailleurs, la difficulté à détecter la cause réelle des troubles en limite fortement l'efficacité. Aussi, des mesures sanitaires prises vis-à-vis du milieu sont nécessaires.

3. NECESSITE D'UNE REGLEMENTATION

La relation de cause à effets eau ⇒ santé ayant été établie, des contraintes doivent être imposées au milieu aqueux pour protéger la santé. Néanmoins, le degré de ces contraintes peut être très variable. En effet, il est nécessaire, au préalable, de préciser le niveau de santé publique à atteindre pour définir les moyens à mettre en œuvre. Le législateur doit effectuer des choix. Faut-il empêcher l'apparition de troubles manifestes de santé ou prévenir la variation d'indicateurs biologiques?. Faut-il protéger la population dans son intégralité uniformément ou mener une action particulière vis-à-vis des groupes à risques (dialysés à domicile, femmes enceintes, immunodéprimés..)?.

3.1. Champs d'application

Les actions sur le milieu "eau" ne s'appliquent pas uniquement à la qualité de l'eau distribuée mais concernent l'ensemble de son cycle : ressource, captage, traitement, stockage, distributions publique et privée, usages, rejets et réutilisation.
La sauvegarde de la ressource nécessite des périmètres de protection, le traitement doit permettre d'obtenir une eau compatible avec la consommation humaine, la distribution doit en préserver les qualités chimiques et bactériologiques, les usages adaptés à la qualité de l'eau et la mise en place de traitements performants des eaux résiduaires urbaines et industrielles permettent d'obtenir des rejets les moins polluants possibles.

3.2. Expression des règles sanitaires

Il faut distinguer trois cas distincts dans l'expression des règles sanitaires. En premier lieu, les connaissances disponibles permettent de décrire en détail la relation entre l'eau et la santé. Il s'agit d'obligations de résultats dont les normes de qualité des eaux constituent un exemple.
Lorsque le manque de connaissances conduit à faire référence à des solutions considérées comme satisfaisantes, telles que l'approbation des procédés et produits de traitements des eaux ou la mise en place des périmètres de protection, on a affaire à une obligation de moyens.

L'obligation d'expertise se manifeste lorsque la complexité des phénomènes intervenant et la nécessaire adaptation locale ne permettent pas une normalisation. L'autorité sanitaire intervient dans le domaine de la Santé publique par l'émission de recommandations ou d'obligations. A priori, elle peut intervenir en définissant des réglementations et en créant des procédures de consultation ou d'autorisation. En fonctionnement, l'autorité sanitaire, dans la plupart des cas, laisse jouer à plein les règles sanitaires établies. Elle peut également agir en cas de plaintes, procéder à des vérifications périodiques de caractère statistique et en effectuer un contrôle systématique de la situation.

3.3. Historique de la réglementation

L'évolution de la réglementation concerne les domaines de traitement de l'eau, de la microbiologie et de la chimie.

Au niveau de la microbiologie, Van Leevwenhoek invente le microscope et découvre des animalcules présents dans l'eau . En 1854, Pacini aurait mis en évidence le bacille du choléra (*Vibrio cholerae*) qui sera redécouvert par Koch en 1883. Les fièvres typhoïdes ou typhus abdominal sont mises en évidence par Bretonneau en 1818. L'agent causal (*Salmonella typhi*) le fût en 1880 par Eberth qui lui donna son nom. La théorie des germes est élaborée par Pasteur la même année. Dans le cas des virus, on peut prendre comme exemple le *Poliovirus*. Cet Entérovirus, responsable de la poliomyélite, présente un tropisme préférentiel pour le tractus digestif. En effet, des particules virales sont excrétées dans les matières fécales durant plusieurs semaines après l'infection. En conclusion, toutes les maladies citées se transmettent principalement indirectement par voie orofécale. Les découvertes successives de la bactériologie ont permis une évolution constante de l'amélioration de l'état de santé de la population par l'identification des germes responsables de maladies hydriques, mais aussi par la mise au point de techniques analytiques progressives et enfin par l'avènement des vaccins.

En ce qui concerne le traitement de l'eau, le tableau 5 donne une vue générale des principales innovations dans les procédés mis en œuvre pour obtenir une eau parfaitement consommable selon l'époque.

Traitement de l'eau

Période	Eléments
2000 avant JC	Les Chinois préconisent de faire bouillir l'eau avant de la boire.
15ème siècle avant JC	Chez les Egyptiens, un système de sédimentation de l'eau constitué par un récipient muni de siphons.
343 à 226 avant JC	A Rome et en Grèce, présence de bacs de décantation avant les aqueducs.
1er siècle avant JC	Existence de simples, doubles et triples filtrations.
1685	En Italie, construction du premier filtre multiple à base de sable et de gravier.
1807	Glasgow est la première ville au monde à traiter l'eau distribuée.
1830	Utilisation de l'hypochlorite de sodium pour enlever l'odeur de l'eau.
1882	Première usine de traitement physico-chimique à Sommerville (USA).
1896	En Yougoslavie, utilisation du dichlore pour stopper une épidémie de typhoïde.
1898	Première unité d'ozonation à Nice.
1920	Chloration de l'eau à Paris
1924	Utilisation du charbon actif en poudre pour lutter contre les goûts et les odeurs.
1935	Mis en place du break-point aux USA.
1954	Action virulicide de l'ozone (Coin).
1960	Utilisation du charbon actif en grains pour déchlorer.
1974	Rook découvre les trihalogénométhanes.
1980	Préozonation de l'eau.

***Tableau 5** : Evolution du traitement de l'eau*

Le premier texte d'envergure est la circulaire ministérielle du 5/09/1885. Elle fournit des indications d'analyse chimique (6 paramètres) pour déterminer la qualité des eaux en les répartissant en 4 catégories selon le tableau 6. Elle reconnait que "l'analyse chimique de l'eau constitue une opération fort délicate, nécessitant outre un outillage compliqué, une grande habitude des opérations analytiques et se trouve pour ces raisons praticable seulement dans un grand laboratoire".

Cette circulaire précise la méthodologie de prélèvement en insistant sur l'utilisation de bouteilles en verre et non en grès, mais également les volumes qui sont fonction de la qualité de l'eau, à savoir : 2 L pour une eau de source ou de rivière très souillée, 4 L pour une eau de source et de torrents ordinaires et 6 L pour les lacs et torrents de montagne.
Elle préconise également de noter l'odeur, la saveur, la limpidité ainsi que sa réaction au papier de tournesol afin de situer son caractère acide ou basique.

	Eau très pure	Eau potable	Eau suspecte	Eau mauvaise
Chlore[1]	< 0,015	< 0,040[5]	0,05 à 0,1	> 0,1
Acide sulfurique[2]	0,002 à 0,005	0,005 à 0,03	> 0,03	> 0,05
O_2 issu du $KMnO_4$ en solution alcaline[3]	< 0,001	< 0,002	0,003 à 0,004	> 0,004
Perte de poids par chaleur rouge[4]	< 0,015	< 0,04	0,04 à 0,07	> 0,1
Degré hydrométrique total	5 à 15	15 à 30	> 30	> 100
Degré hydrométrique persistant après l'ébullition	2 à 5	5 à 12	12 à 18	> 20

Toutes valeurs en $g.L^{-1}$ sauf le degré hydrotimétrique en °F
- (1) : Mesure des chlorures par méthode de Mohr - (2) : Mesure des sulfates - (3) : Equivalent de l'indice permanganate - (4) : Evaporation d'au moins 1 L car précision balances peu fiable
- (5) : Excepté au bord de la mer

***Tableau 6** : Instructions accompagnant la circulaire du 05/09/1885*

Les instructions du 12/07/1924 demandent des examens physiques tels que limpidité, couleur, température, résistivité électrique mais également chimiques comme le dosage des matières organiques, la recherche des NH_4^+, NO_3^- et SO_4^{2-}, du fer, du Titre Hydrotimétrique total (THT) et de l'alcalinité.

En 1929, une instruction aborde pour la première fois la mesure de la couleur à exprimer en $mg.L^{-1}$ de platine en utilisant une méthode américaine (chlorure platino-potassique et chlorure cobalteux hydraté) et de la turbidité mesurée au disque de Secchi ou par tubes horizontaux dans lesquels on verse de l'eau en notant la hauteur à laquelle on cesse de lire une montre, une croix ou des lettres d'un journal. Le principe de traitement des eaux acides est évoqué : "elles sont dangereuses pour la Santé car elles attaquent les tuyaux de plomb et peuvent donner du saturnisme aux consommateurs". Mais aucune concentration limite n'est fixée car les moyens analytiques sont inexistants. Il est à noter que cette intoxication est mise en évidence pour la première fois à Epinal (Vosges). La cause était le remplacement des canalisations en bois par un réseau en plomb à partir des années 1920.

La circulaire du 10/11/1954 jette les bases modernes de la qualité à exiger des eaux destinées à la consommation humaine en introduisant la notion de toxiques tels que le plomb (0,05 $mg.L^{-1}$), les fluorures (1 $mg.L^{-1}$), l'arsenic (0,05 $mg.L^{-1}$), les ions cyanure et le chrome hexavalent Cr^{6+} qui doivent être absents dans la limite des méthodes existantes. La notion de composés indésirables à savoir cuivre, fer, manganèse et zinc est mise en place. On note également des recommandations de concentrations à ne pas dépasser magnésium (125 $mg.L^{-1}$), chlorure (250 $mg.L^{-1}$), sulfate (250 $mg.L^{-1}$), nitrate (10 mg $N.L^{-1}$) et THT (30 °F si possible). L'influence du traitement sur la qualité de l'eau distribuée est prise en compte par l'analyse de l'aluminium au niveau de l'eau brute et traitée.

Le décret du 01/08/1961 reprend les bases fondamentales du texte précèdent en modifiant quelques limites. L'élément Sélénium est introduit dans la limite de 0,05 $mg.L^{-1}$. La notion de "inférieur au seuil de détection analytique" est maintenue.

4. EVOLUTION DE LA REGLEMENTATION

Deux périodes peuvent être distinguées selon les progrès des techniques analytiques. A l'aube des années 60, l'électrochimie, la spectrométrie d'absorption atomique, la chromatographie en phase gazeuse de haute performance en phase liquide s'affirment et permettent d'assister à une véritable explosion du champ d'investigation et à un abaissement considérable des limites de détection définies comme la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être détectée et considérée comme différent du blanc mais non nécessairement quantifiée.

4.1. Période 1884 -1960

Selon le décret du 30/9/1884, le Comité Consultatif d'Hygiène Publique de France suit le "régime des eaux au point de vue de leur salubrité". En conséquence, tout projet de distribution d'eau devait être soumis à cette assemblée. Priorité était donnée à l'utilisation d'eaux souterraines bien protégées.

La circulaire ministérielle du 5/9/1885 est rédigée à partir des recommandations sur l'analyse de l'eau et fixe des limites sur les chlorures, acide sulfurique (sulfate), O_2 emprunté au $KMnO_4$ en solution alcaline, perte de poids du dépôt par la chaleur rouge et le degré hydrométrique total et persistant après ébullition. Ce texte distingue quatre qualités d'eau : très pure, potable, suspecte et mauvaise. L'examen microscopique est recommandé pour les eaux d'origine superficielle (voir 3.3.).

La circulaire du 10/12/1900 met en place une procédure spécifique pour l'étude d'un projet de distribution d'eau. Ainsi, un examen par un géologue agréé et des analyses chimiques et microbiologiques sont instaurés. Les instructions parues le 12/07/1924 insistent sur le fait d'utiliser de préférence les eaux souterraines et que l'exploitation d'une ressource superficielle n'est possible qu'après leur "épuration" préalable. Elles introduisent également une organisation de surveillance et de contrôle de la qualité des eaux en mettant en place un agrément des laboratoires et en définissant des analyses types et leur fréquence selon la ressource. Concernant l'eau traitée, de nouveaux paramètres apparaissent : limpidité, saveur et qualité microbiologique.

Le 12/08/1929, un texte précise les procédés de correction et de "stérilisation" des eaux potables. Il fixe les règles techniques de conception et d'exploitation des dispositifs de traitement qui doivent être conçus pour produire une eau de qualité satisfaisante. D'autres paramètres équivalents à des normes de qualité sont définis : couleur, limpidité, turbidité, fer, manganèse, agressivité et microbiologie.

En 1935, le code de la Santé publique stipule clairement l'obligation de fournir une eau bactériologiquement et chimiquement pure.

Au début des années 50, juste après sa création, l'OMS engage des travaux sur les problèmes sanitaires liés aux eaux destinées à l'alimentation humaine qui aboutiront en 1958 à la publication des normes internationales pour l'eau de boisson.

En France, la publication de la circulaire n°170 du 24/11/1954 toilette l'ensemble des dispositions existantes. La problématique de l'eau (de la ressource à la distribution) est envisagée dans son intégralité. La surveillance de la qualité est renforcée. Des analyses de

type I, II et III sont définies pour y répondre. Ce texte définit une liste de normes de qualité portant sur des paramètres physiques, organoleptiques, chimiques et microbiologiques. Néanmoins, faisant preuve de pragmatisme, le législateur permet de délivrer à la consommation des eaux de qualité chimique satisfaisante et exempte de germes suspects même si fraîcheur et saveur sont absentes.

4.2. Période 1961-2007

Le décret 61-859 du 01/08/1961 et l'arrêté du 10 du même mois reprennent la circulaire de 1954 en ajoutant la coloration, la minéralisation totale et la radioactivité. Ces textes distinguent les normes applicables aux eaux distribuées aux collectivités, celles relatives aux eaux embouteillées et celles concernant les eaux utilisées dans la préparation et la consommation des aliments.

A la suite de la loi 64-1248 du 16/12/1964, des réflexions sont menées au niveau national et international pour définir la qualité des eaux superficielles admissible pour la production d'eau alimentaire.

Dès 1971, le Conseil des Communautés Européennes définit l'élaboration de normes de qualité d'eau pour la consommation humaine. Ces travaux permettront la publication des directives européennes 75/440/CEE et 80/778/CEE des 16/06/1975 et 15/07/1980 relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. La réglementation française s'est, pendant de nombreuses années, appuyée sur le décret 89-3 du 3/01/1989 modifié par le décret 95-363 du 05/04/1995.

La directive 98/83/CEE du 03/11/1998 a proposé une diminution du nombre de paramètres tout en distinguant les limites de qualité à ne pas dépasser et les paramètres indicateurs de qualité dont le dépassement des valeurs peut être à l'origine de désagréments pour le consommateur qui révèlent des dysfonctionnements des installations. Ce texte demande une mise en conformité pour des paramètres spécifiques tels que bromates, plomb et les trihalométhanes avec un calendrier proposant une baisse drastique de leur concentration. Cette directive européenne fut adaptée et traduite dans les états membres.

En France, le décret 2001-1220 du 20/12/2001 a été abrogé par intégration au code de Santé publique et les deux arrêtés du 11/01/2007 l'ont complété en portant respectivement sur la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine et sur les programmes de prélèvements et d'analyses imposés par le suivi réglementaire des eaux brutes, produites, stockées et distribuées. Ils sont désormais les textes de référence.

Paramètres	Physiques	Chimiques	Microbiologiques	Total
Arrêté 10/08/1961	6	11	4	21
Décret 03/01/1989	7	36	5	48
Arrêté 20/12/2001				
Distribution	1	28	2 à 6	31 à 35
Production	6	16	3	25
Total	7	44	5 à 9	56 à 60

***Tableau 7** : Evolution du nombre de paramètres mesurant la qualité des eaux de consommation*

Chapitre II

LEGISLATION DE L'EAU POTABLE

Ce chapitre ne traite que les derniers textes européen et français qui sont étudiés sous le biais d'une comparaison. Dans un souci de clarté, de simplicité et de concision, il ne s'intéresse qu'aux paramètres chimiques ainsi que leurs limites retenues.

1. PRINCIPES GENERAUX RETENUS

La potabilité correspond à la description de l'état de qualité d'une eau et non à son usage : l'eau est destinée à la consommation humaine est potable ou non potable. Pour qu'elle soit considérée comme potable, il ne suffit pas que l'analyse de certains paramètres fasse apparaître des résultats conformes aux normes, il est nécessaire qu'un ensemble de dispositions administratives, techniques et de surveillance soient respectées.

Un autre problème est le point d'application des normes. La directive 80/778/CEE prévoyait le respect de la qualité au point d'utilisation. Par contre, des analyses pouvaient être effectuées sur des prélèvements réalisés en des endroits particuliers autres que ceux de la distribution directe au consommateur. Cet état de fait a été abandonné dans les textes les plus récents en particulier le décret 2001-1220. Désormais, le respect des valeurs paramétriques doit être assuré au point d'usage direct.

Les normes figurant dans les réglementations ont, selon les textes, une valeur obligatoire ou non. La directive 80/778/CEE reprenait les notions de valeur impérative (basée sur la CMA) et de Nombre Guide (NG) valeur indicative à respecter sur l'ensemble des paramètres physico-chimiques et microbiologiques.

Les textes ultérieurs européens ou français ont modifié ce concept. Ils ne retiennent qu'une valeur mais classent les paramètres en limites et références de qualité.

Quelque soit l'époque, pour certains paramètres, des dérogations peuvent être accordées en fonction de conditions particulières (climatiques, géologiques, accidentelles) et ce dans un souci de pragmatisme.

Enfin, la qualité des eaux doit être régulièrement vérifiée et les textes définissant des analyses types et leur fréquence doivent tenir compte de l'importance de la population desservie ainsi que l'origine et de la nature de l'eau et des traitements éventuellement réalisés.

2. DIRECTIVES EUROPEENNES

La directive 80/778/CEE prenait en compte 62 paramètres classés en 5 groupes pour caractériser la potabilité d'une eau.

Groupe	Qualificatif	Exemples
A	Paramètres organoleptiques	Couleur ; Turbidité ; Odeur…
B	Paramètres physico-chimiques	pH ; Sodium ; Dureté …
C	Paramètres concernant des substances indésirables	NO_3^- ; NO_2^- ; IMn ; Fe^{2+}….
D	Paramètres concernant des substances toxiques	Arsenic ; Cadmium ; Pesticides
E	Paramètres microbiologiques	Coliformes thermotolérants

***Tableau 1** : Groupes et paramètres de la directive 80/778/CEE*

Pour chaque paramètre, deux seuils étaient fixés, à savoir :
- un nombre guide (NG) représentant un objectif de qualité,
- une CMA (concentration maximale admissible) indiquant une valeur à ne pas dépasser.

Pour certains paramètres, aucune valeur n'était définie. Il s'agissait en particulier de quelques composés physico-chimiques ayant peu d'influence sur la santé, ou d'autres pour lesquels les données toxicologiques étaient insuffisantes pour fixer une CMA.

La directive 98/83/CEE du 3/11/1998 prenait en compte les avancées dans les domaines analytique et toxicologique en modifiant à la fois le nombre de paramètres et la philosophie d'application. En effet, un nombre de 36 demeuraient impératifs au lieu de 62 et sont classés en 2 catégories regroupant chimie et microbiologie :
- paramètres impératifs : indicateurs de contamination fécale (2), de pollution agricole (composés phytosanitaires), industrielle et sous-produits de désinfection (32)
- paramètres indicateurs : 22 au total se répartissant entre pollution microbiologique (3), chimique (17) et radioactive (2).

De plus, les notions de NG et CMA ont été jugées désuètes et remplacées par une seule valeur chiffrée absolue ou non par paramètre. Les tableaux 2 à 5 établissent une comparaison entre ces deux directives.

3. TEXTES FRANCAIS

Ne sont envisagés dans ce paragraphe que les textes les plus emblématiques, en l'occurrence le décret 89-3 application de la directive 80/777/CEE et le décret 2001-1220 traduction de la directive 98/83/CEE. Le texte 89-3 par son annexe I-1 fixait les limites de qualité en reprenant la trame du texte européen fondateur mais en créant un groupe supplémentaire F comprenant pesticides et apparentés à partir du groupe D (substances toxiques) de la directive.

D'une manière générale, le Ministère de la Santé a recherché à retenir la plupart des paramètres CEE associés aux valeurs CMA (concentration maximale admissible) en éventuellement les aggravant (couleur, turbidité, pH...). Ce service de l'Etat a également proposé des recommandations dans le cas où les paramètres ne disposaient que des NG (nombre guide) tout en introduisant des valeurs limites pour les entités suivantes : Cl⁻, Salmonelles, Staphylocoques pathogènes et Entérovirus. Il a été tenu compte des recommandations de l'OMS ou de travaux récents pour le groupe D (Benzo(3,4)pyrène) ainsi que pour le groupe F (Aldrine, dieldrine, HCB (hexachlorobenzène), PCB (biphénylpolychlorés) et PCT (triphénylpolychlorés)).

Le décret 2001-1220 précise dans son article 1 qu'il concerne "toutes les eaux qui, soit en l'état, soit après traitement, sont destinées à la boisson, à la cuisson, à la préparation d'aliments ou à d'autres usages domestiques, qu'elles soient fournies par un réseau de distribution, à partir d'un camion-citerne, en bouteille ou en conteneur, y compris les eaux de source". Il s'agit d'une modification essentielle. En effet, le décret 89-3 ne stipulait que "les eaux livrées à la consommation, conditionnées ou non". La phrase incorporant "à d'autres usages domestiques" implique l'eau utilisée pour la toilette corporelle.

On souligne deux catégories de risques :
- dus au contact avec l'eau à savoir : allergies cutanées, passage de micropolluants organiques à travers la peau (solvants, trihalométhanes).
- dus à l'inhalation : produits volatils (solvants chlorés, trihalométhanes) et *Legionella pneumophila*.

Bore	1 mg.L^{-1}
Cadmium	5 µg.L^{-1}
Chrome	50 µg.L^{-1}
Cyanures	50 µg.L^{-1}
Fluorures	1,5 mg.L^{-1}
Benzopyrène	0,01 µg.L^{-1}
Mercure	1 µg.L^{-1}
Nitrates	50 mg.L^{-1}
Sélénium	10 µg.L^{-1}

Tableau 2 : Paramètres maintenus par la directive 98/83/CEE

	Directive 80/777/CEE	Directive 98/83/CEE
Antimoine	10µg.L^{-1}	5 µg.L^{-1}
Arsenic	50 µg.L^{-1}	10 µg.L^{-1}
Cuivre	1 mg.L^{-1}	3 mg.L^{-1}
Plomb	50 µg.L^{-1}	10 µg.L^{-1}
Nickel	50 µg.L^{-1}	20 µg.L^{-1}
HPA (3)	0,2 µg.L^{-1} Somme de 6 composés	0,1µg.L^{-1} Somme de 4 composés
Nitrites	0,1 mg.L^{-1}	0,5 mg.L^{-1}
Phytosanitaires	0,1 µg.L^{-1} (1) 0,5 µg.L^{-1} (2)	0,1 µg.L^{-1} 0,5 µg.L^{-1}

(1) : par substance individualisée sauf aldrine, dieldrine (0,03 µg.L^{-1}) et hexachlorobenzène (0,01µg.L^{-1})

(2) : pour le total des substances (3) : hydrocarbures polyaromatiques

Ces caractéristiques sont reprises dans la directive 98/83 mais en ajoutant les métabolites, produits de dégradation et de réaction des pesticides.

***Tableau 3** : Paramètres dont la valeur a été modifiée*

Acrylamide	0,1 µg.L^{-1}
Benzène	1 µg.L^{-1}
Bromates	10 µg.L^{-1}
THM (total de 4 substances)*	100 µg.L^{-1}
Tétrachloroéthylène	10 µg.L^{-1}
Trichloroéthylène	10 µg.L^{-1}
1,2 dichloroéthane	3 µg.L^{-1}
Epichlorhydrine	0,1 µg.L^{-1}
Chlorure de vinyle	0,5 µg.L^{-1}
Tritium	100 Becquerel.L^{-1}
Dose totale indicative de radioactivité	0,1 mSieverts.an^{-1}

* : Chloroforme, Bromoforme, $CHBr_2Cl$, $CHBrCl_2$

***Tableau 4** : Nouveaux paramètres proposés par la directive 98/83/CEE*

Température	< 25°C
Calcium	100 mg.L^{-1}
Magnésium	50 mg.L^{-1}
Potassium	12 mg.L^{-1}
Résidus secs	1500 mg.L^{-1}
Anhydride carbonique	Pas agressif
Azote Kjedahl	1 mg.L^{-1}
Hydrogène sulfuré	Non détecté
Hydrocarbures dissous	10 µg.L^{-1}
Phénol	0,5 µg.L^{-1}
Agents de surface (détergents)	200 µg.L^{-1} en laurylsulfate
Organochlorés (sauf pesticides)	1 µg.L^{-1}
Zinc	5 mg.L^{-1} après 12 h
Phosphore	5 mg.L^{-1} en P_2O_5
Baryum	0,1 mg.L^{-1}
Argent	10 µg.L^{-1}

***Tableau 5** : Paramètres supprimés par la directive 98/83/CEE*

Groupe	Paramètres	Commentaires
A	Organoleptiques	- Unité Jackson retenue. - Souci comportement eau en distribution.
B	Physico-chimiques	- Cl^-, Mg^{2+}, Na^+, K^+ : valeur CEE retenue. - Al^{3+} : Contrainte supplémentaire si pH élevé.
C	Indésirables	- Substances qui ne présentent aucun danger pour la Santé si leur concentration est limitée sinon cause du désagrément (Fe ; Mn) ou dégradation réseau. - NK = 2 $mg.L^{-1}$ avait été proposé en raison de l'imprécision de la méthode. - COT non retenu car problème de précision. - Hydrocarbures-phénols : valeurs limites supérieures au dessus des seuils analytiques.
D	Toxiques	- La CEE n'a fixé que des CMA reprises dans le décret. - Augmentation du nombre de paramètres et baisse du seuil de détection analytique. - Introduction du benzo(3,4)pyrène limité à 0,01 $\mu g.L^{-1}$. - HPA : valeur basse de 0,2 $\mu g.L^{-1}$ pour un total de 6 substances justifiée par le caractère cancérogène. Pour en limiter la teneur dans l'eau, les recommandations de l'OMS, en particulier : - Disposer d'une turbidité minimale car les HPA liés aux MES. - Eviter l'application de revêtement à base de goudrons au niveau des réseaux et châteaux d'eau. - Maintenir une surveillance des HAP.
E	Microbiologiques	- Le décret reprend les termes de la directive CEE sauf pour : exclusion des germes totaux (NG) et introduction des coliformes totaux. Ces modifications entraînent la mise en œuvre de traitements performants et non seulement une simple désinfection. Selon l'OMS, la connaissance des coliformes reste un moyen efficace pour surveiller la qualité bactériologique de l'eau mais ne signifie pas l'absence de *Giardia lamblia* et *intestinalis* à cause de leur extrême résistance au dichlore.
F	Pesticides et produits apparentés	- Entrée des pesticides dans la réglementation mais sans distinction régionale d'emploi des molécules. Détermination des valeurs limites pour chaque produit compte tenu de sa toxicité. Cette notion a été retenue en ce qui concerne l'aldrine, dieldrine, heptachlore et époxyde d'heptachlore.

***Tableau 6** : Analyse du décret 89-3*

On distingue une autre modification de taille : le point de vérification de la qualité des eaux. Le décret 89-3, en accord avec la directive 80/778/CEE, prévoyait le respect des normes au point de mise à disposition de l'eau. Désormais, c'est au robinet normalement utilisé que se vérifie la conformité ce qui signifie des analyses de contrôle sur le réseau de distribution et chez l'usager. En conséquence, la possible altération de l'eau dans le réseau intérieur des immeubles est à envisager. Il s'agit à la fois des paramètres chimiques tels que le plomb, le cuivre et le nickel mais également microbiologiques comme les légionelles. Le texte insiste sur le paramètre plomb. Tous les branchements comportant cet élément sont à retirer avant le mois de Décembre 2013. Cette obligation était à remplir pour le même mois de l'année 2003 pour les immeubles desservant de l'eau pour le public. Un échéancier précise les limites de la concentration à respecter à savoir 25 $\mu g.L^{-1}$ du 25/12/2003 au 25/12/2013 puis 10 $\mu g.L^{-1}$ au delà. Le respect de ces objectifs nécessite éventuellement une prise en compte des risques de

corrosivité de l'eau au niveau du réseau privé de l'immeuble.

Le décret 89-3 répertoriait les exigences de qualité en deux catégories physico-chimiques et microbiologiques elles-mêmes subdivisées en 6 groupes. Le décret 2001-1220 développe le concept de regrouper l'intégralité des paramètres en deux catégories conformément à la directive 98/83/CEE.
On distingue les limites de qualité qui sont les paramètres dont l'existence dans l'eau présente des risques immédiats ou à plus long terme pour la santé du consommateur et qui concernent aussi bien des paramètres microbiologiques que chimiques tels que NO_3^-, pesticides, certains métaux lourds, solvants chlorés, les HAP et sous-produits de désinfection. On note également les références de qualité ou paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution. Le dépassement des valeurs fixées peut être à l'origine de désagréments pour l'usager.
Le fondement de cette répartition est le degré de dangerosité pour la Santé publique. En conséquence, les limites de qualité regroupent 2 paramètres microbiologiques et 30 paramètres chimiques "toxiques". Par rapport à la directive européenne la turbidité a été retenue. Des composés ont été intégrés quand ils pouvaient induire un risque inacceptable pour la santé conformément à la directive OMS de 1998. C'est le cas du benzène (1 $\mu g.L^{-1}$) qui est considéré comme une alerte vis-à-vis de la présence possible d'autres contaminants.
Les produits apparentés aux pesticides ont été ajoutés. Il s'agit des régulateurs de croissance, des produits de dégradation et de réaction pertinents des pesticides et de leurs métabolites. L'acrylamide, le chlorure de vinyl et l'épichlorhydrine issus des réactions entre l'eau et les matériaux sont désormais quantifiés avec des limites maximales très basses, dans l'ordre : 0,1, 0,5 et 0,1 $\mu g.L^{-1}$ évalués en monomères.

Viennent ensuite des références de qualité qui regroupent des paramètres indicateurs d'efficacité de traitement ou de dégradation de la qualité de l'eau. On en dénombre 26 qui se répartissent en éléments microbiologiques (3), physico-chimiques (21) et radioactives (2).

4. METHODES D'ANALYSE

L'arrêté du 17/09/2003 et la circulaire d'application DGS/SD7A n°2003-445 donnent la procédure des analyses à respecter. Pour les paramètres où la méthode d'analyse mise en œuvre par le laboratoire influe directement sur le résultat de celle-ci, l'emploi des protocoles normalisés AFNOR ou normes ISO si les précédentes sont absentes, sont obligatoires (annexes I et IV de l'arrêté) dans un délai de 9 mois après parution. *Il est à noter que les analyses microbiologiques non explicitées dans cet ouvrage ne sont pas reportées.*

Indicateurs de qualité		
Paramètres	**Références**	**Méthode**
Activité α/β globale	0,1 $mSievert.an^{-1}$	NF M 60-801
Tritium	100 $Becquerel.L^{-1}$	NF M 60-802.1
Odeur - Saveur	Odeur non détectée pour un taux de dilution de 3 à 25°C	NF EN 1622 NF EN ISO 7887
Chlore libre et total	Absence odeur et saveur désagréable	NF EN ISO 7393-2
Conductivité	180 < < 1000 $\mu S.cm^{-1}$ à 20°C	NF EN 27888
Couleur	Acceptable pour consommateur	NF EN ISO 7887
COT	Aucun changement anormal	NF EN 1484
Equilibre calco-carbonique	Eaux non agressives	
Oxydabilité	5 mg $O_2.L^{-1}$	NF EN ISO 8467

***Tableau 7** : Normes pour l'analyse des eaux destinées à la consommation humaine*

favorise le développement de biofilm au niveau du réseau de distribution et donc la survie de pathogènes.
Il est à noter l'existence de deux types d'eaux souterraines, à savoir :
- eaux naturellement protégées.
- eaux vulnérables polluées en permanence ou épisodiquement.
La dernière catégorie est caractérisée par les eaux karstiques. La turbidité démontre tout son intérêt pour garantir la qualité parasitologique de l'eau. Il faut se souvenir qu'un traitement de rétention physique est plus efficace qu'une désinfection classique. Une forte diminution des MES entraîne le même phénomène pour les micropolluants organiques qui y sont souvent adsorbés. Lorsque la valeur de 0,5 NFU n'est pas satisfaite, le responsable de distribution doit justifier ce dépassement. Si la limite de qualité de 1 NFU est dépassée alors les dispositions de l'article R.1321-27 du Code de la Santé publique s'appliquent. Pour toutes les eaux distribuées, une référence de qualité fixée à 2 NFU est à satisfaire aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine. La mesure de la turbidité au robinet du consommateur permet de rendre compte des phénomènes se déroulant au niveau du réseau de distribution en particulier la corrosion.

Indicateurs de qualité					
Paramètres	**Valeur paramétrique**	**Justesse**	**Fidélité**	**Détection**	**Quantification**
Aluminium	200 µg.L^{-1}	10	10	10	30 µg.L^{-1}
Chlore libre - total		-	-	0,03 mg.L^{-1}	0,05 mg.L^{-1}
Chlorites	0,2 mg.L^{-1}	-	-	-	0,1 mg.L^{-1}

***Tableau 9** : Caractéristiques de performances à respecter par les méthodes non normalisées pour l'analyse des eaux destinées à la consommation humaine (arrêté du 17/09/2003)*

Il est indispensable d'éliminer efficacement les matières organiques afin de limiter la formation de chlorite (ClO_2^-) par action du bioxyde de chlore (ClO_2) sur celles-ci (de 50 à 70 % du ClO_2 donne des ClO_2^-). Le suivi du chlore libre et total permet de détecter les éventuelles anomalies de fonctionnement des installations de traitement en l'occurrence un déficit ou une surchloration.

L'analyse des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine suit la même logique. En effet, suivant la nature du paramètre, on répertorie des méthodes normalisées et d'autres non. Dans ce dernier cas, les méthodes doivent répondre aux critères de justesse, de fidélité, de détection et de quantification.
Les paramètres sont classés en indicateurs de qualité et de limites de qualité des eaux superficielles (annexe I-3 Décret 2001-1220).

Indicateurs de qualité		
Paramètres	**Valeurs**	**Méthode**
Couleur	Acceptable pour consommateur et aucun changement anormal	NF EN ISO 7887
Conductivité	180 < < 1000 µS.cm^{-1} à 20°C	NF EN ISO 27888
COT	Aucun changement anormal	NF EN 1484
Odeur	Odeur non détectée pour un taux de dilution de 3 à 25°C	NF EN 1622 (Méthode courte)
Oxydabilité	5 mg O_2.L^{-1}	NF EN ISO 8457
pH	≥ 6,5 et ≤ 9 Eaux non agressives	NF T 90-008

***Tableau 10** : Normes pour l'analyse des eaux brutes superficielles ou souterraines*

	A1		A2		A3	
Paramètres	G	I	G	I	G	I
Couleur (mg Pt)	10	20	50	100	50	200
Conductivité (µS.cm^{-1})	1000		1000		1000	
Odeur (facteur dilution)	3		10		20	
pH	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9	

***Tableau 11** : Valeurs des limites de qualité des eaux superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (Annexe I-3 Décret 2001-1220)*

Limites de qualité				
Paramètres	**Justesse**	**Fidélité**	**Détection**	**Quantification**
Agents de surface mesuré en lauryl sulfate de sodium	-	20 %	0,05 mg.L^{-1}	0,1 mg.L^{-1}
Azote Kjeldhal en N	0,5 mg.L^{-1}	0,5 mg.L^{-1}	0,5 mg.L^{-1}	1,0 mg.L^{-1}
DBO_5 sans nitrification	2 mg.L^{-1}	1,5 mg.L^{-1}	2 mg.L^{-1}	3 mg.L^{-1}
DCO	20 %	20 %	15 mg.L^{-1}	30 mg.L^{-1}
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés	30 %	20 %	0,01-0,04 mg.L^{-1}	0,1 mg.L^{-1}
Indice phénol mesuré en C_6H_5OH	50 %	30 %	0,5-1 µg.L^{-1}	0,03 mg.L^{-1}
MES	10 %	5 %	-	5 mg.L^{-1}
Taux de saturation en O_2 dissous	10 %	10 %	5 %	-

***Tableau 12** : Caractéristiques de performances à respecter par les méthodes non normalisées pour l'analyse des eaux utilisées pour la production d'eau (Arrêté du 17/09/2003)*

	A1		A2		A3	
Paramètres	G	I	G	I	G	I
Agents de surface (mg lauryl sulfate de sodium)	0,2		0,2		0,5	
Azote Kjeldhal (mg N.L^{-1})	1		2		3	
DBO_5 sans nitrification (mg O_2.L^{-1})	< 3		< 5		< 7	
DCO (mg O_2.L^{-1})					30	
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés (mg.L^{-1})		0,05		0,2	0,5	1
Indice phénol mesuré (mg.L^{-1} C_6H_5OH)		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1
MES (mg.L^{-1})	25					
Taux de saturation en O_2 dissous (%)	> 70		>50		> 30	

***Tableau 13** : Valeurs des limites de qualité des eaux superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine (Annexe I-3 Décret 2001-1220)*

Les agents de surface anioniques au bleu de méthylène doivent être quantifiés en mg.L^{-1} de laurylsulfate de sodium noté LSS qui est utilisé comme étalon. Le fameux Mercryl laurylé, antiseptique célèbre, fût longtemps un mélange de laurylsulfate et de mercurobutol qui est un sel organique de mercure.
La mesure des hydrocarbures dissous ou émulsionnés remplace l'indice hydrocarbure. La méthode normalisée de dosage de ce paramètre (NF T 90-114) nécessite l'utilisation d'un solvant toxique. En conséquence, le laboratoire agréé peut proposer une alternative qui respecte les données du tableau 13. En ce qui concerne l'indice phénol, les méthodes analytiques ne permettent d'atteindre les performances décrites ci-dessus exclusivement pour le niveau de qualité A3 soit 0,01 mg.L^{-1} de phénol.

La majorité de ces paramètres est interprété individuellement au regard des limites ou références de qualité. Certains d'entre eux le sont après regroupement en fonction de la signification de celui ci. En l'occurrence, le groupe "matières oxydables, nitrite, nitrate" est indicateur d'une pollution organique dont l'origine peut être fécale. Les paramètres relatifs à

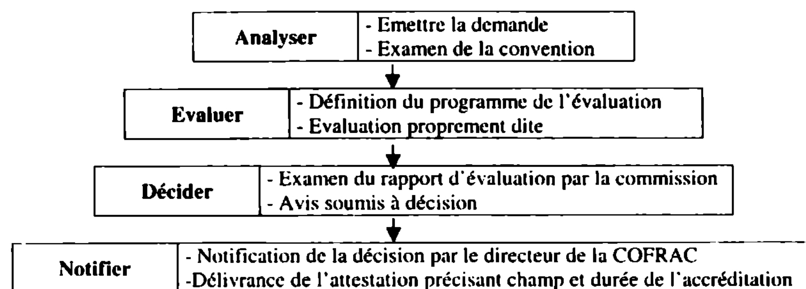
la structure naturelle de l'eau soient l'alcalinité, le titre hydrotimétrique total, le pH et le CO_2, mesurent le fait que l'eau soit à son équilibre calco-carbonique ou non. D'autres paramètres peuvent être déterminés, selon les circonstances en cas de pollution ou de risque probant, par le Conseil Départemental d'Hygiène qui devient alors décisionnaire sous l'autorité du préfet.

5. ACCREDITATION DES LABORATOIRES

L'évaluation de la conformité de la qualité de travail d'un laboratoire, en l'occurrence l'accréditation, a été actée par le législateur par le biais du COFRAC autrement dit Comité Français d'accréditation. Cette structure a été créée en 1994 et demeure, depuis le décret du 19 Décembre 2008, le seul organisme légitime à délivrer des accréditations. Le COFRAC en précise la définition, à savoir :" Attestation délivrée par une tierce partie, ayant rapport à un organisme d'évaluation de la conformité, constituant une reconnaissance formelle de la compétence de ce dernier à réaliser des activités spécifiques d'évaluations de la conformité". Cette démarche est volontaire et est régie par la norme ISO/CEI 17000.
Par contre, elle peut être exigée comme un passeport obligatoire à un futur agrément en vue de l'application d'une réglementation nationale ou d'une directive européenne. La section "laboratoires" du COFRAC délivre les accréditations pour les laboratoires d'essais et d'étalonnage dans le domaine spécifique : Chimie-Environnement.

Il faut savoir que la section précitée regroupe 4 pôles de compétence dont le domaine précèdent qui se répartissent en 5 commissions techniques d'accréditation (CTA).

Le processus d'accréditation comporte plusieurs étapes.



La première accréditation (ou initiale) est accordée pour 4 années maximum avec des évaluations intermédiaires (ou de suivi) généralement annuelles par le biais d'un audit. Passé ce délai, une évaluation de renouvellement est diligentée. En cas de succès, le laboratoire est accrédité pour une durée de 5 ans. En tout état de cause, la participation à des campagnes d'intercomparaison (intercalibration) menées par des organismes répondant aux règles du COFRAC sont obligatoires.

La procédure d'accréditation est explicitée dans le programme n°100-1 sous l'intitulé "Analyses physico-chimiques des eaux". Le COFRAC évalue les méthodes d'analyses suivant la répartition suivante :

- cas n°1 : méthodes figurant le programme 100-1,
- cas n°2 : méthodes non répertoriées mais normalisées,
- cas n°3 : méthodes non répertoriées faisant référence à un projet de norme ou à des procédures internes développées au sein du laboratoire.

Il appartient à la structure demandeuse de démontrer sa parfaite maîtrise des méthodes utilisées en appliquant le processus suivant :

- validation interne initiale par l'évaluation des performances de la méthode envisagée répertoriée 100-1 ou non normalisée. Dans ce cas, une étude de l'étalonnage et de la détermination des limites de la quantification et de détection sont indispensables.
- Dans le cas n°3, s'y ajoute une étude de reproductibilité interne, de la spécificité, de la fidélité et de la justesse.

Nature analyse	Code eaux douces	Méthodes	Code eaux résiduaires	Méthodes
Oxygène dissous	PB 51	NF EN 25814	RBG 1	NF EN 25814
Nitrate	ED 10-20	NF EN ISO 10304-1	ER 10-20	NF EN ISO 7393-2
Nitrite	ED 10-30	T90-042	ER 10-30	T 90-046
Chlore libre et total	ED 50-10	NF EN ISO 7393-2 (T 90-037-2)	-	-
Ammonium	ED 170-10	NF T 90-015-1	ER 170-10	NF T 90-015-1
Azote Kjeldhal	IGB 10	NF EN 25663 (T 90-110)	RB 150	NF EN 25663 (T 90-110)
DBOn	IGB 21	NF EN 1899-1	RB 171	NF EN 1899-1
DBOn	IGB 22	NF EN 1899-2	RB 172	NF EN 1899-2
Indice phénol	IGC 30	NF EN ISO 14402 (T 90-127)	ROB 50	NF EN ISO 14402 (T 90-127)
COT	IGC 50	NF EN 1484 (T 90-102)	RC 60	NF EN 1484 (T 90-102)
HPA	OTB 20	NF T 90-115	ROC 10	NF T 90-115

***Tableau 14** : Extraits du programme 100-1 du COFRAC*

Une méthode d'analyse est une procédure écrite décrivant l'ensemble des moyens et modes opératoires nécessaires pour effectuer l'analyse d'un analyte, à savoir : domaine d'application, principe, définitions, réactifs, appareillage, modes opératoires, expression des résultats, fidélité et rapport d'essai. Ces différents items permettent de distinguer les expressions "méthodes de dosage" et "méthodes de détermination" qui ne correspondent pas à la précédente définition. Une méthode d'analyse est dite de référence si elle est reconnue par des experts ou est supposée donner la valeur de référence acceptée de la grandeur de l'analyte mesuré ou elle est alternative si la méthode de référence est non retenue. Dans ce cas, elle doit estimer la même grandeur.

Des évaluations inter et intralaboratoire sont prévues dans le protocole de l'accréditation. Dans les deux cas, on soumet la méthode retenue à une étude statistique externe ou interne fondée sur un protocole normalisé et/ou reconnu. Dans le cas d'une étude interne, on considère la notion de répétabilité en tenant compte de l'écart-type de multiples répétitions obtenues dans le laboratoire par un même opérateur sur un même instrument et celle de reproductibilité en faisant intervenir plusieurs techniciens ou instruments à des dates différentes et dans des laboratoires différents.

La sensibilité d'une méthode est définie comme le rapport de la variation de la valeur donnée par la méthode à la variation de la valeur de l'analyte. Celle-ci est obtenue en préparant différentes solutions étalons. Une méthode est dite sensible si une faible variation de la quantité d'analyte provoque une forte variation de la valeur donnée par la dite méthode et non pas par sa capacité à détecter de faibles grandeurs. La fidélité est l'étroitesse d'accord

entre des résultats d'essais indépendants obtenus avec des conditions spécifiques. La justesse est l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série d'essais et une valeur de référence acceptée.

Les bonnes pratiques de laboratoire (BPL) sont également explicitées par l'organisme COFRAC. Les locaux, par leur température et leurs variations thermiques, ne doivent pas perturber la bonne application des normes. Les intercontaminations entre analyses comme le dosage d'un élément chimique d'un échantillon présent dans un solvant utilisé dans le laboratoire sont à considérer. La traçabilité des produits chimiques et matériels consommables doit être totale, à savoir : date de fabrication et d'ouverture des flacons, date de péremption des solutions étalon. Un contrôle par un essai à blanc de la qualité des réactifs est à réaliser. Le prélèvement des échantillons doit suivre le référentiel 100-6 ce qui permet au laboratoire soit de refuser les prélèvements ou d'émettre des réserves sur la signification des résultats si les règles ont été non respectées en particulier au niveau du transport.
Il n'est pas nécessaire d'avoir une salle dédiée aux balances. Néanmoins, leur contrôle annuel avec échelle de vérification de 1 mg est obligatoire. La verrerie de classe A suffit. Il est indispensable de veiller à son bon usage et à son bon état avec une procédure adaptée formalisée c'est-à-dire écrite et méthodique. Les micropipettes exigent un contrôle trimestriel avec 10 répétitions et pesées ainsi qu'un entretien adapté.

Toutes les dispositions explicitées dans les paragraphes précédents font l'objet d'audits réguliers d'experts du COFRAC.

Chapitre III

LEGISLATION DE L'EAU USEE

Ce chapitre ne concerne que la législation de l'eau résiduaire urbaine. Un choix a été fait sur les textes abordés. Les écrits législatifs ou réglementaires antérieurs à 1981 ne sont qu'évoqués. L'accent a été mis sur la directive européenne 91/271/CEE et les textes français en découlant en l'occurrence la loi sur l'eau 92-3 pour conclure sur l'arrêté du 22/06/ 2007.

1. DIRECTIVE EUROPEENNE

1.1. Principes généraux retenus

Cette directive a été arrêtée le 21 mai 1991 par le conseil des communautés européennes. Les textes ont été publiés au JO des communautés européennes du 30 mai 1991 (91/271/CEE). L'objet essentiel de ce texte était de protéger l'environnement contre une détérioration due aux rejets d'eaux résiduaires urbaines ou industrielles insuffisamment traitées.

La directive définit les points suivants :
- critères d'identification des zones sensibles, normales et moins sensibles.
- échéances pour l'équipement des agglomérations en système de collecte et de traitement des ERU.
- normes de rejet dans le milieu récepteur.
- règles à appliquer à certains effluents industriels (agroalimentaires).
- obligations et recommandations diverses : suivi analytique minimal, devenir des boues.

Dans un souci de clarté, l'article 2 est exclusivement consacré à la définition de termes qui pourraient éventuellement prêter à confusion encore aujourd'hui. On y trouve des définitions de notions simples telles qu'eaux urbaines résiduaires, système de collecte et d'autres plus complexes comme agglomération qui a eu et a toujours de lourdes conséquences financières pour l'équipement des collectivités. Il faut savoir que la directive aurait dû être transposée en droit français au 30/06/93. Elle le fût véritablement le 15/02/95.

1.2. Milieu récepteur : souci primordial

Le respect du milieu récepteur est la trame qui soutient tout le texte. Dans ce but, la directive fixait trois sortes de zones en fonction des risques qui pesaient sur la qualité de l'eau. Le territoire fût partagé en zones sensibles, zones normales et moins sensibles. Un milieu récepteur est susceptible d'être classé en *zone sensible* s'il appartient à l'un des groupes ci-après :
- toutes masses d'eau douce, estuaires et eaux côtières dont il est établi qu'ils sont eutrophes ou dystrophes.
- eaux douces de surface destinées à la production d'eau potable risquant d'être polluées par les nitrates.
- zones pour lesquelles un traitement poussé s'avère nécessaire (baignade, conchyliculture).

La qualité de l'eau des zones sensibles est donc très menacée ou susceptible de l'être. Les normes de rejet sont rigoureuses avec traitement de l'azote et/ou du phosphore. Pour le

31/12/93, chaque état membre de la CEE devait identifier ses zones sensibles. Tous les 4 ans, le classement du milieu récepteur en zones devait être réexaminé et un délai de 7 ans à partir de la date du classement en zone sensible est accordé pour la mise en conformité du réseau et de la station d'épuration.

Le milieu récepteur était susceptible d'être classé en *zone moins sensible* si le rejet d'eau n'altère pas l'environnement du site. Il s'agit des baies ouvertes et estuaires avec un échange d'eau suffisant et sans risque d'eutrophisation. Les zones non classées en zone sensible, ni en zone moins sensible étaient de ce fait classées en *zones normales*.

L'abattement de la pollution carbonée (MES, DCO, DBO_5) par traitement secondaire (étage biologique suivi d'une clarification) était demandé pour les zones normales. Un traitement primaire (décantation) était toléré pour les zones moins sensibles.

En France, la politique a été de délimiter les zones sensibles telles qu'elles étaient définies dans la directive. Pour les zones normales, le préfet, suivant la qualité du milieu récepteur, pouvait éventuellement y imposer le traitement de l'azote et/ou du phosphore.
Le gouvernement français a été plus sévère que la directive européenne ne l'exigeait car les zones moins sensibles ont été abandonnées.

Les boues des stations d'épuration et autres sous-produits issus du traitement des eaux usées (refus de dégrillage, sables, graisses) n'étaient pas directement concernées par la directive. Elle indiquait seulement que leur réutilisation (telle la valorisation agricole) était prioritaire. Leur évacuation devait réduire au maximum les effets négatifs sur l'environnement.

1.3. Échéances de la mise aux normes

La notion d'ensemble de dépollution formé par le couple indissociable système de collecte-système de traitement est clairement explicitée dans la directive. Le système de collecte est le système de canalisations qui recueille et achemine les eaux résiduaires urbaines. On entend par traitement tout procédé de dépollution permettant de respecter les normes de rejet.

Pour la première fois, un texte législatif a donné un échéancier de structures à mettre en place en distinguant réseaux et usines. Ces échéances ont été fixées en fonction du flux polluant et de la sensibilité du milieu récepteur.

Flux polluant en EH	Zone du rejet	Echéance
> 10000	sensible	31/12/1998
> 15000	normale	31/12/2000
2000 < < 15000	toutes zones	31/12/2005

***Tableau 1** : Calendrier de mise en conformité du réseau*

Il est à noter qu'au plus tard le 31/12/2005, toutes les agglomérations dont le flux polluant est supérieur à 2000 EH devaient être équipées.

Tout système de dépollution (couple collecte-traitement) devait être en place et conforme à la date butoir du 31/12/2005. Les implications financières ont été énormes. Le coût global peut être chiffré aux environs de 20 milliards d'euros, tous travaux compris, réseaux et stations.

Cet investissement est calculé en fonction de la carte des zones sensibles. Les efforts financiers ont été plus ou moins supportés par tous.

Capacité de dépollution en EH	Zone de rejet	Échéance
> 10000	sensible	31/12/1998
2000 < < 10000	eaux douces, estuaires	31/12/2005
< 2000	eaux douces, estuaires	31/12/2005
> 15000	normale, moins sensible	31/12/2000
10000 < < 15000	normale, moins sensible	31/12/2005
< 10000	eaux côtières	31/12/2005

***Tableau 2** : Calendrier de mise en conformité des stations d'épuration*

1.4. Rejet et conformité

Les objectifs de qualité de l'effluent traité et donc la conformité d'un échantillon étaient définis en fonction de la sensibilité de la zone de rejet.

Deux notions complémentaires concernaient le rejet d'une usine. En effet, l'objectif de qualité du rejet était défini par le respect d'une concentration limite et/ou d'un pourcentage d'élimination assorti d'une condition rédhibitoire, c'est à dire d'une concentration maximale autorisée. Les exigences épuratoires étaient différentes suivant le caractère sensible ou non de la zone de rejet. Seuls les paramètres de la pollution carbonée (DBO_5, DCO, MES) devaient être mesurés dans les zones normales. Tout rejet en zone sensible devait en outre satisfaire aux exigences épuratoires concernant l'azote et/ou le phosphore.

Paramètres	Concentration en $mg.L^{-1}$		Pourcentage d'élimination	Valeur rédhibitoire en $mg.L^{-1}$
DBO_5	25		70 à 90	50
DCO	125		> 75	250
MES	35		> 90	87,5
Phosphore (P_T)	< 2 si P_T1	< 1 si P_T2	80	
Azote global (NGL)	< 15 si NGL1	< 10 si NGL2	> 70 à 80	

***Tableau 3** : Normes de rejet*

Les objectifs de qualité étaient fixés en fonction de la zone spécifiant le milieu récepteur et non plus en niveaux en fonction du type de pollution (6 niveaux pour la pollution carbonée, 5 niveaux pour l'azote dont 3 pour le paramètre NK et 2 pour NGL et 2 niveaux pour la pollution phosphorée) définis par la circulaire du 04/11/1980. Il est à noter que le paramètre NK a été abandonné au profit du paramètre NGL qui inclue les formes oxydées (NO_2^-, NO_3^-) conformément au souci de protéger les zones sensibles.

Le préfet décide des caractéristiques du rejet en termes de respect d'une concentration ou d'un pourcentage d'élimination. Les pollutions azotée et phosphorée ne comportent pas de valeurs rédhibitoires car leur appréciation se fait grâce à une moyenne annuelle.

La directive a introduit un traitement statistique de la conformité du rejet. Celui ci est considéré conforme si le nombre d'échantillons non conformes est inférieur à X pour Y échantillons prélevés au cours d'une année et ceci pour la pollution carbonée.

On observe que 5% des échantillons pouvaient ne pas être conformes. Cette règle ne concernait que les paramètres mesurant la pollution carbonée. Pour les paramètres Pt et NGL, l'évaluation se faisait par calcul de la moyenne annuelle qui doit respecter les valeurs portées dans le tableau 3. Toutes ces prescriptions ont été confirmées par le droit français (arrêtés du 22/12/1994 et du 22 Juin 2007).

Y échantillons prélevés	X échantillons non conformes	Y échantillons prélevés	X échantillons non conformes
4 à 7	1	172 à 187	14
8 à 16	2	188 à 203	15
17 à 28	3	204 à 219	16
29 à 40	4	220 à 235	17
41 à 53	5	236 à 251	18
54 à 67	6	252 à 268	19
68 à 81	7	269 à 284	20
82 à 95	8	285 à 300	21
96 à 110	9	301 à 317	22
111 à 125	10	318 à 334	23
126 à 140	11	335 à 350	24
141 à 155	12	351 à 365	25
156 à 171	13		

***Tableau 4** : Conformité du rejet*

La directive européenne a introduit également le suivi analytique minimal de l'usine. Celui ci permettait à l'exploitant d'optimiser le fonctionnement de l'installation d'épuration. Le nombre minimal d'échantillons à prélever à intervalles réguliers au cours d'une année entière était fixé en fonction de la taille de l'usine de dépollution.

Capacité usine en EH	Nombre échantillons
> 50000	24 par an
10000 < < 49999	12 par an
2000 < < 9999	12 la 1[ère] année puis 4 par an si non conforme → 12 par an

***Tableau 5** : Nombre d'échantillons à analyser en fonction de la capacité de l'usine*

Les analyses étaient réalisées sur des échantillons prélevés sur une période de 24 heures proportionnellement au débit ou à intervalles réguliers, en un point donné à la sortie et si besoin à l'entrée de la station. Les performances des stations sont étroitement contrôlées. Elles sont considérées comme des unités devant fonctionner sans défaillances 24 heures sur 24. L'obligation d'avoir un rejet conforme à 95 % du temps, implique de prévoir le dimensionnement des ouvrages en fonction des débits de pointe et non plus des débits moyens d'effluents en y intégrant, selon le cas, les variations saisonnières de pollution. De plus, la prise en charge d'une partie du débit pluvial dans le cas des réseaux unitaires augmente d'autant le volume des ouvrages ou l'installation elle-même.

2. LOI SUR L'EAU : LOI 92.3

2.1. Généralités

Jusqu'à la loi du 03/01/1992, le droit de l'eau était constitué d'une multitude de textes prévoyant des régimes juridiques variables selon le type d'eau. La loi du 16/12/1964 dite " loi Pêche" avait amélioré le système. Rapidement, ces dispositions étaient devenues insuffisantes car elles ne permettaient pas une réelle gestion de l'eau ni de transposer la directive européenne. La gestion prévisionnelle des ressources en eau était devenue indispensable du fait de la médiocre qualité des eaux liée à des pratiques agricoles polluantes et à l'insuffisance de l'assainissement. Ces motifs de droit et de fait ont rendu urgente l'adoption d'une nouvelle loi sur l'eau.

La loi 92-3 reposait sur deux grands principes :

- assurer une gestion globale et équilibre de la ressource en eau, visant à concilier ses différents usages tout en préservant le milieu naturel.
- lutter contre la pollution avec une répartition des compétences organisée par de nouvelles obligations juridiques.

L'eau, consacrée patrimoine national, est l'esprit de la loi 92-3.

2.2. Principaux apports

2.2.1. Planification et gestion de la ressource en eau

La loi prévoyait la mise en place de schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) au niveau du bassin (art 2-3) et de schémas d'aménagement et de gestion des eaux au niveau d'un sous bassin (SAGE). Ces SDAGE et SAGE, élaborés par les comités de bassin, fixent les objectifs de qualité et de quantité des eaux ainsi que les aménagements à réaliser pour les atteindre.
Il s'agit donc de véritables outils de planification comprenant :

- un inventaire de l'état des ressources, de leur mode d'utilisation et de répartition.
- la fixation d'objectifs généraux pour la protection quantitative et qualitative des ressources en eau.

Le délai d'élaboration était large : 5 ans, donc jusqu'au 03/01/97. Ceci était d'autant plus surprenant qu'il fallait agir en urgence. Il est à noter que l'élaboration, la révision et le suivi du SAGE est l'attribution de la commission locale de l'eau qui est constituée comme suit :

- 50 % d'élus des collectivités territoriales.
- 25 % d'usagers, de membres d'association et de professionnels de l'eau.
- 25 % de représentants de l'état.

En tout état de cause, il s'agit d'un renforcement fort de la démocratie locale de l'eau en accord avec la décentralisation.

2.2.2. Institution d'un régime de déclaration ou d'autorisation

L'article 10 de la loi instaurait une police administrative des installations, ouvrages, travaux et activités réalisés à des fins non domestiques susceptibles de modifier la qualité et la quantité des eaux.

Une nomenclature (décrets 93.342 et 343 du 21/10/93) issue du système des installations classées a fixé la liste des ouvrages, travaux et activités devant faire l'objet d'une déclaration ou d'une autorisation. L'exploitation d'un ouvrage ou d'une installation faisait donc l'objet d'un arrêté d'autorisation de rejet (ou de déclaration), véritable contrat que devait respecter l'exploitant.

2.2.3. Création d'un nouveau délit de pollution

La loi prévoyait des sanctions administratives à l'encontre des exploitants non respectueux des prescriptions des arrêtés de rejet. On entend par sanction administrative, la consignation d'une somme d'argent correspondant à l'estimation des travaux à réaliser, à leur exécution d'office ou la suspension de l'autorisation d'exploiter.
Elle définissait un nouveau délit de pollution des eaux, en cas d'atteinte à la faune et à la flore, puni d'une amende de 2000 à 500.000 francs et/ou d'un emprisonnement de 2 mois à 2 ans. La justice peut être saisie sur requête des autorités administratives ou d'une association.

2.2.4. Extension du rôle des collectivités territoriales

Les compétences des collectivités territoriales concernent deux points principaux :
- aménagement et gestion des eaux : la loi confère aux collectivités la possibilité d'intervenir en réalisant des travaux ou études dédiés à la protection de l'environnement.
- assainissement : la législation renforce les compétences municipales en rendant obligatoires l'assainissement des eaux usées.

2.3. Nouvelles obligations

L'article 35 de la loi modifiait le code des communes et transposait les dispositions de la directive qui prévoient la collecte et le traitement obligatoires suivant un échéancier de toutes les eaux usées ainsi que la délimitation des zones sensibles.

2.3.1. Prise en charge des dépenses

Les communes doivent obligatoirement prendre en charge les dépenses liées aux systèmes d'assainissement collectif et à l'élimination des boues produites. Ces dispositions concernant les agglomérations de plus de 2000 habitants (art 3 et 4 directive 91/271/CEE). En dégageant cette notion, le législateur a tenu compte du fait qu'en France, 32500 communes ont moins de 2000 habitants, soit au total une population de 11 millions de personnes. Leur budget ne leur permettait pas de faire face aux dépenses inhérentes aux travaux.
Le décret 94-469 précise qu'une agglomération est une zone dans laquelle la population et/ou les activités économiques sont suffisamment concentrées pour qu'il soit possible de collecter les ERU pour les acheminer vers une station d'épuration ou un point de rejet unique. Autrement dit, une commune dont le flux polluant est inférieur à 2000 EH peut faire partie d'une agglomération qui dépasse cette limite, auquel cas les dispositions législatives européennes s'appliquent.

2.3.2. Délimitation de zones

Les communes avaient pour obligation de délimiter leur territoire en zones distinctes (art 35) :
- zones d'assainissement collectif, dans lesquelles les communes doivent assurer la collecte et le traitement des eaux usées.
- zones d'assainissement non collectif, où la collectivité assure obligatoirement le contrôle des dispositifs d'épuration et éventuellement leur entretien.
- zones sensibles aux eaux de ruissellement.

Ces différents types de zones apparaissent dans le plan d'occupation de sols (art 38.2). Leur délimitation s'est effectuée après enquête publique suivant l'article L.372-3 du code des communes. Il incombait donc à la commune d'assurer la mise en place et l'entretien de l'ensemble des infrastructures de collecte et de traitement des ERU.

2.3.3. Gestion des services d'eau et d'assainissement

Les services sont indépendants (circulaire comptable M.49) et gérés comme des entités à caractère industriel et commercial. Les communes doivent avoir un budget annexe équilibré en recettes et en dépenses pour déterminer le coût réel des services. Conformément à l'article L.322-5 du code des communes, ces dernières ont interdiction de subventionner ces services.

Le grand principe est de faire payer l'usager et non le contribuable. L'usager paye une redevance en échange de réelles prestations de service. Depuis le 04/01/94, toute facture d'eau doit être calculée en fonction du volume réellement consommé et peut comporter des charges fixes de service. Le système de tarification forfaitaire a disparu sauf pour les communes touristiques (art 13). Les obligations mises à la charge des collectivités locales en matière d'assainissement, eu égard à leurs conséquences financières, sont pesantes.

De plus, les communes ont eu des difficultés pour appréhender la mise en œuvre concrète des dispositifs. Néanmoins, le département peut mettre à la disposition des communes une assistance technique tel le SATESE (service d'assistance technique aux exploitants de stations d'épuration). Il est à noter que depuis quelques années, le statut des SATESE a évolué.

La loi 92-3 n'est pas la véritable transposition de la directive européenne. Le pouvoir réglementaire a remédié à cette lacune grâce au décret 94-469 et aux arrêtés des 22/12/94 et 21/06/96.

3. DECRET 94-364 ET ARRETE du 22/12/1994

3.1. Décret 94-364 du 3 juin 1994

Ce texte s'appliquait aux eaux résiduaires urbaines recueillies dans un réseau unitaire de collecte et à tout ouvrage dont la charge polluante reçue était supérieure à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$.
Il précisait la notion de charge brute de pollution organique à savoir, le poids d'oxygène correspondant à la DBO_5 calculé sur la base de la charge journalière moyenne de la semaine au cours de laquelle est produite la plus forte charge de substances polluantes dans l'année. En conséquence, toutes eaux entrant dans le système de collecte, exceptées certaines situations inhabituelles (fortes pluies), doivent être soumises à un traitement efficace.
Le calendrier de mise en conformité des ouvrages repris dans le tableau 2 de ce chapitre fût confirmé. De plus, le texte explicitait la notion d'agglomération qui est une zone dans laquelle la population ou les activités économiques sont suffisamment concentrées pour collecter et acheminer les eaux vers un système d'épuration unique. Le choix a été fait sur un point unique de rejet marqué par un fort flux d'eau plus ou moins traitée au lieu de plusieurs à faible flux. En effet, il est plus aisé d'optimiser et de gérer un site dépolluant que plusieurs. Le préfet devait établir un projet de carte d'agglomération communiqué aux communes qui avaient un délai de trois mois pour répondre. L'agglomération était définie à partir du constat du système d'assainissement collectif existant ou prévisible à court terme. En conséquence, la délimitation a été très simple.

3.2. Arrêté du 22 décembre 1994 (J.O. du 15/02/1995)

Cet arrêté, s'appliquant aux mêmes types de réseau et d'ouvrages que le texte précèdent, précisait que l'ensemble des sous-produits des systèmes de collecte et de traitement (prétraitements compris) était concerné par les dispositions réglementaires en l'occurrence leur traitement et leur devenir. Les refus de dégrillage, les sables et les graisses sont retirés de la filière eau, traités en général sur site et leur devenir (épandage, incinération) assurés.

Toutes ces caractéristiques sont répertoriées dans l'arrêté d'autorisation de rejet (explicité dans l'arrêté du 22/12/1994) dont l'acceptation par le préfet est subordonnée à la présentation d'un projet de zones d'épandage, de la quantité et de la composition des boues, de leur compatibilité avec les sols et de la capacité de stockage sur et hors site.

La tenue d'un registre indiquant les incidents et défauts de matériels ainsi que les mesures prises pour y remédier est obligatoire. Un registre répertorie les procédures à observer par le personnel. Celui-ci doit avoir reçu une formation adéquate lui permettant de réagir dans les situations de fonctionnement de la station d'épuration.

L'exploitant doit rédiger un manuel décrivant son organisation interne, ses méthodes d'analyse et d'exploitation et les organismes extérieurs à qui il en confie la surveillance. Ce manuel fait mention des protocoles d'analyses normalisés ou non.

A la fin de chaque année calendaire, le responsable doit envoyer à la police et à l'agence de l'eau concernée un rapport justifiant la qualité et la fiabilité de la surveillance mise en place qui est basée sur un calibrage avec un laboratoire accrédité. Un système de contrôles inopiné a été mis en place.

Il est à noter que l'arrêté du 21 Juin 1996 demandait l'application de dispositions semblables mais adaptées aux installations recevant une charge polluante comprise entre 12 et 120 kg $DBO_5.j^{-1}$.

4. ARRETE DU 22 JUIN 2007 (J.O. DU 14/07/2007)

Ce texte donne les dispositions à mettre en place en ce qui concernent la collecte, le transport et le traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement et des dispositifs d'assainissement non collectif de charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 $kg.j^{-1}$ de DBO_5.

En conséquence, cet arrêté prend en compte la quasi intégralité des installations de dépollution ou de collecte. Il reprend l'ensemble des dispositions des textes antérieurs.

La qualité des rejets des usines de dépollution dont la charge reçue inférieure ou égale à 120 kg de DBO_5 par jour doit respecter les objectifs répertoriés dans le tableau 6.

Paramètres	Concentration maximale	Rendement minimum
DBO_5	$35\ mg.L^{-1}$	60 %
DCO	-	60 %
MES	-	50 %

***Tableau 6** : Limites des rejets (STEP avec charge ≤ 120 kg $DBO_5.j^{-1}$)*

Pour les installations de lagunage, les mesures sont effectuées exclusivement sur la DCO mesurée sur échantillons non filtrés.

Des valeurs plus sévères que celles mentionnées peuvent être fixées par le préfet si les objectifs de qualité des eaux réceptrices les rendent nécessaires. Toutefois, une concentration supérieure à 35 $mg.L^{-1}$ de DBO_5, dans la limite d'une concentration inférieure à 70 $mg.L^{-1}$, peut exceptionnellement être tolérée pendant de courtes périodes en cas de situations inhabituelles (inondations par exemple).

Le législateur a établi les limites de qualité des rejets des stations d'épuration dont la charge est supérieure à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$ selon le classement du milieu récepteur concerné en l'occurrence en zone normale ou sensible. Le préfet peut décider des objectifs en terme de concentration ou de rendement d'élimination.

Paramètres	Concentration maximale[1]
DBO_5	25
DCO	125
MES	35

[1] en $mg.L^{-1}$

***Tableau 7** : Concentrations limites du rejet*

Paramètres	Charge polluante [2]	Rendement Minimum [3]
DBO_5	120 < ≤ 600	70
	> 600	80
DCO	Toutes charges	75
MES	Toutes charges	90

[2] en kg $DBO_5.j^{-1}$ [3] en %

***Tableau 8** : Rendements limites du rejet*

Dans le cas de rejets effectués dans des zones sensibles à l'eutrophisation s'ajoutent aux limites précédentes des conditions sur les paramètres azote global (NGL) et phosphore total (P_T). Le préfet peut fixer des objectifs en terme de concentration maximale ou de rendement à respecter en moyenne annuelle.

Paramètres	Charge polluante[1]	Concentration maximale[2]	Rendement minimum[3]
NGL	600 < ≤ 6000	15	70
	> 6000	10	
P_T	600 < ≤ 6000	2	80
	> 6000	1	

[1] en kg $DBO_5.j^{-1}$ [2] en $mg.L^{-1}$ [3] en %

***Tableau 9** : Exigences sur le rejet en zones Sensibles*

Paramètres	Concentration Maximale[2]
DBO_5	50
DCO	250
MES	85

***Tableau 10** : Concentrations rédhibitoires pour la pollution carbonée*

Les stations d'épuration doivent respecter les performances de traitement minimal indiquées dans les tableaux précédents pour le débit de référence mentionné dans l'arrêté d'autorisation de rejet. En cas de précipitations inhabituelles, d'opérations programmées de maintenance pour lesquelles l'agence de l'eau concernée a été prévue, d'inondation, de séisme, de rejet accidentel ou intentionnel de substances chimiques dans le réseau, les obligations de rejet de l'usine de dépollution ne sont évidemment plus à respecter.

Les paramètres DBO_5, DCO et MES peuvent être jugés conformes si le nombre annuel d'échantillons journaliers non conformes à la fois aux seuils concernés des tableaux 7 et 8 ne dépasse pas le nombre prescrit au tableau 4 explicitant la conformité du rejet selon la directive européenne 91/271/CEE. Ces paramètres doivent toutefois respecter le seuil du tableau 10, sauf pendant les opérations d'entretien et de réparation réalisées en application de l'article 4 du présent arrêté.

La mise en place de l'autosurveillance exigeait la rédaction d'un manuel explicitant de nombreux items : méthodes d'exploitation, de contrôle et d'analyses ainsi que la localisation des points de mesure et de prélèvements mais aussi la liste des points nécessaires au paramétrage des installations et la qualification du personnel. La fréquence des mesures d'autosurveillance est fonction de la capacité de la station d'épuration selon les tableaux 11 et 12.

Capacité STEP en $kg.j^{-1}$ de DBO_5	< 30	30 < < 60	60 < <120
Nombre de contrôles	1 / 2 ans	1 par an	2 par an
En ZS, nombre contrôles N et P	1 / 2 ans	1 par an	2 par an

***Tableau 11** : Fréquence des mesures pour STEP de capacité inférieure à 120 $kg.j^{-1}$ de DBO_5*

	Paramètres	Capacité station d'épuration en kg $DBO_5.j^{-1}$ 120-600	600-1800	1800-3000	3000-6000	6000-12000	12000-18000	> 18000
Cas général	Débit	365	365	365	365	365	365	365
	MES	12	24	52	104	156	260	365
	DBO_5	12	12	24	52	104	156	365
	DCO	12	24	52	104	156	260	365
	NKT	4	12	12	24	52	104	208
	NH_4^+	4	12	12	24	52	104	208
	NO_2^-	4	12	12	24	52	104	208
	NO_3^-	4	12	12	24	52	104	208
	P_T	4	12	12	24	52	104	208
	Boues	4	24	52	104	208	260	365
Zone sensible à l'azote	NKT	4	12	12	24	52	104	208
	NH_4^+	4	12	12	24	52	104	208
	NO_2^-	4	12	12	24	52	104	208
	NO_3^-	4	12	12	24	52	104	208
Zone sensible phosphore	P_T	4	12	12	24	52	104	208

***Tableau 12** : Fréquence des mesures pour STEP de capacité supérieure à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$*

Chapitre I

GENERALITES

Dans ce chapitre, le lecteur trouvera des notions essentielles telles que la nature des différents types d'indicateurs ainsi que les constantes d'équilibre, qui sont indispensables à la bonne compréhension des phénomènes se déroulant lors des différents types de dosages usités dans le domaine de l'analyse de l'eau.

1. ACIDITE - BASICITE

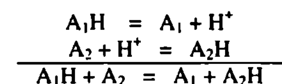
1.1. Notions d'acides et de bases

Dans la théorie de Brönsted parue en 1923, un acide est une substance capable de céder un proton et une base est une substance capable de capter un proton. Ainsi, l'anion A^- est la base conjuguée de l'acide AH et ce dernier est l'acide conjugué de la base A^-. A partir de ces définitions, on peut écrire :



Acide = Base + H^+ soit $AH = A^- + H^+$ ou $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ équation notée (1)

Il n'existe aucune raison d'écrire l'équation (1). En fait, il faut mieux écrire deux couples acido-basiques (A_1H/A_1) et (A_2H/A_2) réagissant ensemble comme indiqué ci-dessous :



$$A_1H = A_1 + H^+$$
$$A_2 + H^+ = A_2H$$
$$A_1H + A_2 = A_1 + A_2H$$

Cette équation globale permet de bien comprendre que les réactions acide-base ne sont en fait que des transferts de protons.

A partir de l'équation (1), en appliquant la loi d'action de masse, on peut définir la constante de dissociation ou constante d'acidité K_a qui s'écrit sous la forme rationnelle suivante :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \text{ ou } \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \text{ notée (2)}$$

En écrivant cette expression sous forme de logarithme, on obtient :

(2) ⇒ $\log K_a = \log\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \log [H_3O^+] + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$

(2) ⇒ $-\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$ avec $pH = -\log [H_3O^+]$ et $pK_a = -\log K_a$

(2) ⇒ $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$

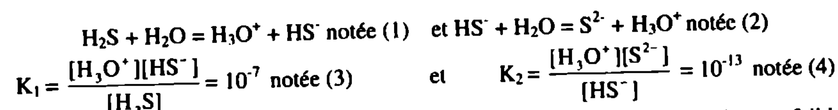
Cette expression permet de déterminer facilement les formes acide ou basique conjuguée présentes en solution et de déterminer les zones de prédominance en distinguant les trois cas possibles suivants :

• $pH = pKa \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} = 0 \Rightarrow [A^-] = [AH]$ ⇒ égalité concentrations acide et base conjuguée

• $pH < pKa \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0 \Rightarrow [A^-] < [AH]$ ⇒ prépondérance de la forme acide AH

• $pH > pKa \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} > 0 \Rightarrow [A^-] > [AH]$ ⇒ prépondérance de la forme basique A^-

Dans le cas des acides polyprotiques, plusieurs dissociations sont possibles avec un même nombre de constantes associées K_n. On peut prendre comme exemple l'acide H_2S, on a donc :



$H_2S + H_2O = H_3O^+ + HS^-$ notée (1) et $HS^- + H_2O = S^{2-} + H_3O^+$ notée (2)

$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7}$ notée (3) et $K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-13}$ notée (4)

Il est à noter que si K_1 est grande par rapport à K_2, alors la deuxième dissociation est faible et plus la dilution doit être forte pour que la valeur K_2 soit réelle. La libération de l'ion oxonium (H_3O^+) dans l'équilibre (1) est freinée par l'attraction électrostatique d'HS^- et par S^{2-} dans l'équilibre (2) d'autant plus fortement que dans le 2ème cas la charge est de −2. L'ion sulfure S^{2-} est une dibase et HS^- un ampholyte.

A partir des relations (3) et (4), on peut écrire :

$(3) \Rightarrow pH = pK_1 + \log\frac{[HS^-]}{[H_2S]}$ et $(4) \Rightarrow pH = pK_2 + \log\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}$

Les domaines de prédominance peuvent être ainsi déterminés.

Valeurs de pH	$pH < pK_1$ (7)	$7 < pH < 13$	$pH > pK_2$ (13)
Formes	H_2S	HS^-	S^{2-}

Tableau 1 : Formes d'H_2S en fonction du pH

1.2. Indicateurs

Les indicateurs utilisés dans les dosages acido-basiques sont des indicateurs colorés, c'est à dire des molécules capables de changer de teinte après une modification de leur répartition de leurs électrons en fonction du pH de la solution. Il s'agit d'un couple acide/base conjuguée notée I_A/I_B avec :

$$I_A + H_2O = I_B + H_3O^+ \Rightarrow K_I = \frac{[H_3O^+][I_B]}{[I_A]} \Rightarrow pH = pK_I + \log\frac{[I_B]}{[I_A]}$$

La différence de couleur entre les deux formes I_A/I_B n'est visible que si le rapport des concentrations $\frac{[I_A]}{[I_B]}$ est de l'ordre de 10, donc si $\frac{[I_A]}{[I_B]} > 10$ soit $pH = pK_I - 1$ alors on a la couleur de la forme acide et la couleur de la forme basique si $\frac{[I_A]}{[I_B]} < \frac{1}{10}$ soit $pH = pK_I + 1$.

La zone de virage est donc de $pH = pK_I \pm 1$ soit 2 unités pH pour que l'indicateur passe de la forme I_A à I_B lors de l'addition d'une goutte de la solution dosante soit une variation de 1% de part et d'autre du volume d'équivalence, soit :

⇒ 99 % V_{EQ} ⇒ teinte I_A ce qui correspond à $pH < pK_I - 1$

⇒ 101 % V_{EQ} ⇒ teinte I_B ce qui correspond à $pH > pK_I + 1$

On obtient pour un différentiel ΔV_{EQ} de 2% un ΔpH de 2. Le ratio de ces deux paramètres est égal à $\frac{\Delta pH}{\Delta V_{EQ}} = \frac{2}{0,02} = 100$. Les valeurs de ΔpH et de ΔV_{EQ} peuvent être déterminées sur la courbe de titrage acido-basique en se plaçant 1% avant et après le point équivalent puis de repérer les valeurs correspondantes de pH et de volume et d'effectuer le calcul $\frac{\Delta pH}{\Delta V_{EQ}}$.

Un indicateur coloré approprié à un titrage acido-basique dépend de la valeur du pH de la solution à l'équivalence noté pH_E. En l'occurrence, il faut que l'égalité $pK_I = pH_E$ soit respectée ; si cela est impossible, l'indicateur adéquat est celui dont le pK_I est le plus proche du pH_E.

Il faut également distinguer les indicateurs monochromes et polychromes. Les premiers ne développent qu'une seule teinte comme la phénolphtaléine qui est incolore ou rose respectivement sous la forme I_A ou I_B. Les polychromes, très nombreux, se caractérisent par deux couleurs distinctes comme l'hélianthine qui passe du rouge (I_A) à jaune-orange (I_B). Pour les indicateurs de la première catégorie, l'intensité de la coloration dépend de la concentration de la forme I_A. Il faut une quantité minimale d'indicateur pour avoir une teinte visible. En conséquence, la phénolphtaléine sera colorée en rose en solution saturée (10 gouttes d'une solution à 2 %) pour un pH supérieur à 8,2 et présentera cette même teinte à pH égal à 9 pour une solution diluée au 1/10.

En ce qui concerne les polychromes, le pourcentage des deux teintes est constant à un pH donné, il ne sert à rien d'augmenter les concentrations car le rapport $\frac{[I_B]}{[I_A]}$ est non modifié.

La quantité nécessaire d'indicateur est environ 1000 fois moindre que dans le cas des monochromes. Dès lors, une à deux gouttes suffisent.

Nom	Zone pH	Teinte I_A	Teinte I_B	pK_I
Hélianthine (orange de méthyle) (Acide de diméthylaminophénylazobenzènesulfonique)	2,9 – 4,6	rouge	orange	3,7
Rouge de méthyle (1-Carboxybenzéneazodiméthylaniline)	4,2 – 6,3	rouge	jaune	5
Vert de bromocrésol (Tétrabromo-m-crésolsulfonephtaléine)	3,6 – 5,2	jaune	bleu	4,7
Phénolphtaléine (3,3-bis (4-hydroxyphényl)-2benzofuran-1(3H)-one)	8,3 - 10	incolore	rose	9,6

Tableau 2 : Principaux indicateurs utilisés dans l'analyse de l'eau

Les indicateurs cités dans le tableau 2 sont dédiés au dosage de l'alcalinité de l'eau (TAC/A_T) et de l'ion NH_4^+ par acidimétrie. La détermination de l'alcalinité totale nécessite l'emploi de l'indicateur mixte qui est un mélange de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol.

1.3. Exemple

La norme NF T 90-015-1 explicite le mode opératoire du dosage des ions ammonium par titrimétrie après entraînement à la vapeur.

Il s'agit d'une méthode de dosage adaptée aux concentrations en ammonium exprimées en NH_4^+ supérieures à 4 $mg.L^{-1}$ avec une prise d'essai de 50 mL. Il faut noter que des perturbations sont possibles par la présence de composés acides ou basiques volatils (amines ; urée ; etc..).

Le principe de cette mesure est un entraînement à la vapeur en milieu alcalin de l'ammoniaque libre ou salifiée, puis dosage par titrimétrie avec HCl par un indicateur coloré.

Les réactifs sont dans l'ordre du carbonate de calcium en solution à 100 $g.L^{-1}$, de l'acide borique à 10 $g.L^{-1}$, de l'acide chlorhydrique à 0,1 ou 0,02 $mol.L^{-1}$ avec comme indicateur coloré, le réactif de Tashiro qui est un mélange de rouge de méthyle et de bleu de méthylène.

Le choix du volume de prise d'essai soit V_2 est réalisé tel qu'il contienne entre 0,2 et 20 mg de NH_4^+. Il faut introduire la prise d'essai (V_2) dans le matras du distillateur. L'appareil ajoute automatiquement un volume de $CaCO_3$ selon le matériel disponible au laboratoire. Recueillir le condensat dans de l'acide borique. Ajouter quelques gouttes de Tashiro avant de doser. Le titrage s'effectue avec l'acide chlorhydrique. La concentration d'HCl à utiliser est fonction de la quantité d'ammonium contenue dans la prise d'essai selon la règle énoncée ci-dessous :

- Solution à 0,1 $mol.L^{-1}$ si la prise d'essai contient entre 2 et 20 mg d'ammonium
- Solution à 0,02 $mol.L^{-1}$ si la prise d'essai contient entre 0,2 et 2 mg d'ammonium

Un essai à blanc est à réaliser comme pour la prise d'essai de l'échantillon mais en utilisant de l'eau distillée.

La concentration en $mg.L^{-1}$ de NH_4^+ est : $C = \frac{(V_1 - V_0)Tx1000x18}{V_2}$

avec :

- $C = [NH_4^+]$ exprimée en mg NH_4^+ par litre
- V_1 : volume en mL d'HCl utilisé pour le dosage
- V_0 : volume en mL d'HCl utilisé pour l'essai à blanc
- V_2 : volume en mL de la prise d'essai
- T : concentration de l'HCl utilisé en $mol.L^{-1}$
- 18 : masse atomique de l'ammonium

2. OXYDOREDUCTION

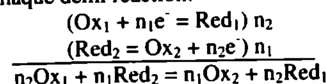
2.1. Définitions

Une réaction d'oxydoréduction ou réaction rédox consiste en un échange électronique entre l'oxydant d'un couple rédox et le réducteur d'un autre couple rédox symbolisée par l'équation chimique suivante :

a Oxydant + ne^- = Réducteur notée Ox + ne^- = Red avec ne^- : nombre d'électrons mis en jeu

Un oxydant est un corps capable de fixer un ou plusieurs électrons, un réducteur d'en libérer. Une oxydation est une perte d'électrons et une réduction en est un gain. On peut noter l'analogie avec les réactions acido-basiques et de complexométrie.

D'une manière générale, l'écriture de la réaction globale se réalise en équilibrant le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi réaction.



$$(Ox_1 + n_1e^- = Red_1)\, n_2$$
$$(Red_2 = Ox_2 + n_2e^-)\, n_1$$
$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 = n_1Ox_2 + n_2Red_1$$

Par conséquence, un oxydant fixant des électrons est réduit ; un réducteur en cédant est oxydé. De même, oxyder un élément consiste à augmenter son nombre d'oxydation noté n.o. et réduire revient à le diminuer. Donc, un oxydant est une substance dont le n.o. peut diminuer et réciproquement un réducteur peut le faire augmenter.

Un cas intéressant est le phénomène de dismutation. Il s'agit d'une réaction dans laquelle un même élément est à la fois oxydé et réduit. C'est le cas du dichlore en milieu basique. Le dichlore est réducteur dans le couple (ClO^-/Cl_2) et oxydant dans (Cl_2/Cl^-) ce qui donne la réaction $Cl_2 + 2\,OH^- = ClO^- + Cl^-$.

2.2. Equation de Nernst

Soit la réaction aOx + ne^- = bRed. L'expression littérale qui quantifie les phénomènes d'oxydoréduction au niveau d'un ou plusieurs couples rédox est l'équation de Nernst qui s'énonce comme suit : $E_T = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$ notée (1) avec :

- R : constante des gaz parfaits = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- F : constante de Faraday = 96500 Coulombs = 96500 $J.V^{-1}.mol^{-1}$= 23,08 $kcal.V^{-1}.mol^{-1}$
- E^0 : potentiel standard du couple (Ox / Red) à 25°C avec [Ox] = [red]
- n : nombre d'électrons échangés - T : température absolue en Kelvins
- E_T : potentiel rédox du couple (Ox / Red) à la température T

L'équation de Nernst est généralement utilisée sous la forme de logarithme décimal. L'expression (1) se transforme en remplaçant les constantes par leurs valeurs comme suit :

$$(1) \Rightarrow E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]^a}{[Red]^b} = E^0 + 2,3\frac{8,31.(25+273)}{96500n}\log\frac{[Ox]^a}{[red]^b} = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

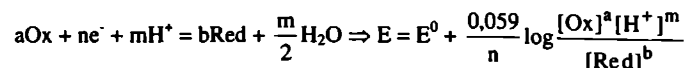
$$(1) \quad \Rightarrow E_T = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Par conséquence, si le rapport $\frac{[Ox]}{[Red]}$ change d'un rapport de 10, le potentiel du système E_T augmente ou diminue d'un facteur de $\frac{0,059}{n}$ Volts.

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,52
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+ 1,23
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = ½ I_2 + 3H_2O$	+ 1,2
$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+ 0,89
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+ 0,54
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,08
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0

***Tableau 3** : Potentiels standard de réduction des principaux couples d'oxydoréduction.*

Dans le cas où des ions oxonium (protons) sont mis en jeu dans la réaction comme celle qui suit, l'équation de Nernst se modifie pour prendre en compte ce paramètre.



$$aOx + ne^- + mH^+ = bRed + \frac{m}{2}H_2O \Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]^a[H^+]^m}{[Red]^b}$$

2.3. Constante d'équilibre

Prenons comme exemple le couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$). L'équation rédox et l'expression du potentiel s'écrivent comme suit :



$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14\,H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{et} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

La constante d'équilibre K est égale à $\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$. Le calcul de ce paramètre permet de connaître le sens de déroulement de la réaction et son caractère total ou non. L'étude du dosage du dichlore par le sel de Mohr en est un bon exemple (NF T 90-037). Les couples mis en jeu sont (Cl_2/Cl^-) et (Fe^{3+}/Fe^{2+}) avec des valeurs de potentiel standard respectivement égales à 1,36 et 0,77 V.
La réaction globale s'écrit $Cl_2 + 2\,Fe^{2+} = 2\,Cl^- + 2\,Fe^{3+}$ avec 2 électrons mis en jeu.

On écrit les potentiels rédox des deux couples, soit :

$$E_1(Cl_2/Cl^-) = E_1^0 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \quad (2) \quad \text{et} \quad E_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_2^0 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \quad (3)$$

A l'équilibre, on a (2) = (3) soit $E_1(Cl_2/Cl^-) = E_2(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ (4)

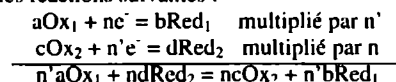
$$(4) \Rightarrow E_1^0 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} = E_2^0 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

$$(4) \Rightarrow (E_1^0 - E_2^0) = (\frac{0,059}{2})\log\frac{[Fe^{3+}]^2[Cl^-]^2}{[Fe^{2+}]^2[Cl_2]} = (\frac{0,059}{2})\log K$$

$$(4) \Rightarrow K = 10^{\frac{2(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{20}$$

Dans cet exemple, la valeur élevée de K induit le fait que la réaction est totale de gauche à droite.

On a dans le cas général les réactions suivantes :



$aOx_1 + ne^- = bRed_1$ multiplié par n'
$cOx_2 + n'e^- = dRed_2$ multiplié par n
$n'aOx_1 + ndRed_2 = ncOx_2 + n'bRed_1$

$$\text{avec} \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{nn'}\log\frac{[Ox_1]^{an'}}{[Red_1]^{bn'}} \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n'n}\log\frac{[Ox_2]^{nc}}{[Red_2]^{nd}}$$

La constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{[Ox_2]^{nc}[Red_1]^{n'b}}{[Ox_1]^{n'a}[Red_2]^{nd}}$

On a donc $nn'E_2 - n'nE_1 = nn'(E_2^0 - E_1^0) + 0,059\log\frac{[Ox_2]^{nc}}{[Red_2]^{dn}} - 0,059\log\frac{[Ox_1]^{n'a}}{[Red_1]^{n'b}}$

Donc $nn'(E_2 - E_1) = nn'(E_2^0 - E_1^0) + 0,059\log K$
A l'équilibre, on a $E_2 = E_1 \Rightarrow \quad nn'(E_2^0 - E_1^0) + 0,059\log K = 0$

donc $(E_1^0 - E_2^0) = \frac{0,059}{nn'}\log K$ ce qui donne $K = 10^{\frac{nn'}{0,059}(E_1^0 - E_2^0)}$

Connaissant les potentiels standard des couples mis en jeu, le calcul de la constante d'équilibre ne pose pas de réels problèmes et permet de vérifier la faisabilité de la réaction.
A l'équilibre, on a égalité des concentrations des formes chimiques oxydantes et réductrices pour chacun des couples, soit : $[Ox_1] = [Red_1]$ et $[Ox_2] = [Red_2]$. Dans ce cas, le potentiel rédox est donné par l'expression $E = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a+b}$.

L'usage d'indicateur d'oxydoréduction dans le domaine de l'analyse des eaux dépend du dosage réalisé. La détermination de l'indice permanganate (IMn EN ISO 8467) utilise le permanganate de potassium comme réactif et indicateur. Le dosage de la DCO nécessite un indicateur spécifique : la ferroïne ou sulfate de 1,10-phénanthroline Fer II qui vire du bleu pâle à rouge, celui du dichlore par le sel de Mohr nécessite la DPD. Par analogie avec un indicateur coloré, un indicateur rédox (ou de fin de réaction) est une molécule dont la couleur varie selon son état réduit ou oxydé, soit :

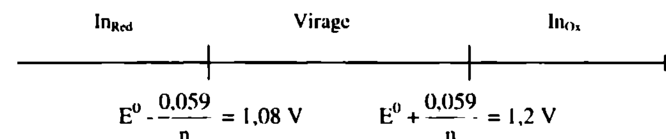
$$In_{Ox} + ne^- = In_{Red} \qquad \text{avec } E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]} \text{ à 25°C}$$

La couleur de l'indicateur dépend de la prédominance de la forme oxydée ou réduite suivant la valeur du rapport $\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]}$ comme indiquée dans le tableau 4.

Prédominance	Couleur	Valeur rapport
Forme oxydée (MnO_4^-)	Forme oxydée (Violette)	$\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]} \geq 10$
Forme réduite (Mn^{2+})	Forme réduite (Incolore)	$\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]} \leq 10$

***Tableau 4** : Détermination de la couleur du $KMnO_4$ comme indicateur*

Une autre représentation peut prendre la forme d'un axe en y intégrant la fourchette des valeurs du rapport $\frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]}$ de la ferroïne avec E^0(ferroïne) = +1,14 V avec n = 1.



Le différentiel du potentiel rédox dans la zone de virage est de 0,12 V ce qui montre que la sensibilité de la ferroïne est bien adaptée au dosage d'oxydoréduction.

3. COMPLEXOMETRIE

3.1. Définitions - Etude chimique

Cette catégorie de dosage repose sur des réactions de formation d'édifices polyatomiques appelés complexes. Ceux ci résultent de l'union par liaisons non covalentes (donneur - accepteur) entre un métal possédant des cases quantiques vides et un donneur de doublet d'électrons appelé ligand. Si le ligand présente plusieurs doublets, le complexe formé est appelé chélate. La chélation est caractérisée par la formation simultanée de liaisons ioniques et non covalentes datives.

Un chélateur possède des groupes fonctionnels donneurs d'électrons tels que le doublet libre de l'azote ou la charge négative du carboxylate. L'ion complexé possède des cases quantiques vides lui permettant d'accepter ces charges négatives. Il se crée des liaisons non covalentes de coordinence. En conclusion, le chélateur est donneur d'électrons (base de Lewis) et l'ion est accepteur d'électrons (acide de Lewis).

L'EDTA ou acide 1,2-diaminoéthanetétracétique [$(CO_2HCH_2)_2$-NH-$(CH_2)_2$-NH-$(CH_2CO_2H)_2$] fait partie de la famille des complexons de type acides aminopolycarboxyliques et est le réactif le plus utilisé pour ce type de dosage. Il est à noter que l'EDTA peut être désigné par les termes triviaux Triton B, Complexon III et Chélation 3. Ce ligand peut mettre en jeu six orbitales moléculaires non liantes dans sa configuration Y^{4-} à savoir le doublet libre de chaque atome d'azote et la charge négative des quatre groupements carboxylates.

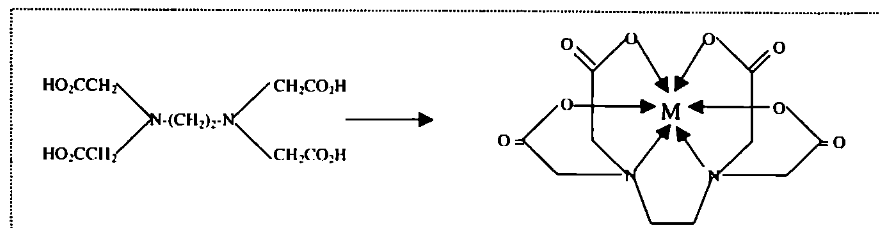
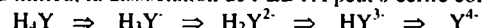


Schéma 1 : Formule de l'EDTA et du complexe (EDTA-Métal)

En fonction du pH du milieu, la dissociation de l'EDTA peut s'écrire comme suit :



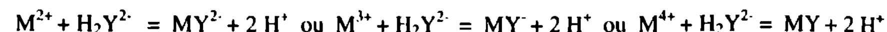
$$H_4Y \Rightarrow H_3Y^- \Rightarrow H_2Y^{2-} \Rightarrow HY^{3-} \Rightarrow Y^{4-}$$

Avec les valeurs de pK suivantes (à 20°C) :

pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
1,9	2,7	6,2	10,3

Tableau 5 : Valeurs des pK de l'EDTA

Selon ces valeurs et à un pH supérieur à 10,3, la forme Y^{4-} est prédominante. Pour la suite du propos, on désignera l'EDTA sous la forme H_4Y et son sel disodique Na_2H_2Y qui donne en solution aqueuse l'ion complexant H_2Y^{2-} qui réagit avec tous les métaux (noté M^{n+}) dans un rapport 1 : 1 (mole à mole) symbolisé par les réaction suivantes :



$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2\,H^+ \text{ ou } M^{3+} + H_2Y^{2-} = MY^- + 2\,H^+ \text{ ou } M^{4+} + H_2Y^{2-} = MY + 2\,H^+$$

Soit dans le cas général : $M^{n+} + Y^{4-} = MY^{(n-4)+} + 2\,H^+$

Avec la constante de dissociation de $MY^{(n-4)+}$ K_D égale à $\frac{[M^{n+}][Y^{4-}]}{[MY^{(n-4)+}]}$ et $pK_D = \log\frac{1}{Kc}$

On note que plus le pK_D est grand, plus l'association EDTA-métal est grande (K_D faible) et par conséquence le complexe formé très stable car peu dissocié. En milieu basique, les complexes se forment d'autant plus aisément que la valeur du pK_D est grande.
On peut également définir la constante de formation du complexe $MY^{(n-4)+}$ notée K_F avec $K_F = \frac{1}{K_D}$ et $pK_F = - pK_D$.

3.2. Déplacement mutuel des complexes

A une solution contenant un complexe (chélate1-ion1), l'addition d'un autre ion métallique capable de former un complexe plus stable (chélate1-ion2) entraîne le déplacement du coordinat. Ce phénomène se déroule lors du dosage de la dureté (dosage direct). Les explications précises sont données dans le chapitre concerné (chapitre IV partie B).

3.3. Indicateurs

Les indicateurs utilisés dans les dosages complexométriques sont des indicateurs de fin de réaction (indicateurs d'ions métalliques). Ces composés sont des chélateurs formant des complexes notés MInd avec des ions métalliques de couleur différente de la forme libre Ind.
Les indicateurs utilisés pour la détermination des duretés sont répertoriés dans le tableau 6.

Indicateur	Nom systématique	Ions titrés	Zone pH pour titrage	Changement couleur à l'équilibre
Noir ériochrome T (NET)	1-(1-Hydroxy-2 naphthylaza)-6-nitro-2-naphtol-4 sulfonate	Mg^{2+} ; Ca^{2+} (Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+})	10	Rouge à bleu
Patton-Reeder (acide calcone carboxylique)	Acide 2- hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-3 naph-toïque	Ca^{2+}	12	Rouge vin à bleu

Tableau 6 : Caractéristiques des indicateurs de fin de réaction

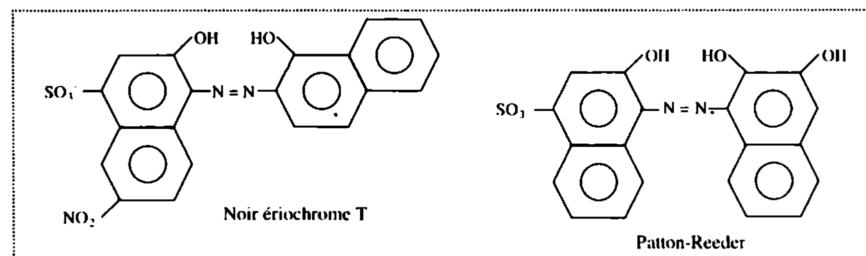


Schéma 2 : Formule des indicateurs d'ions métalliques

4. PRECIPITATION

4.1. Généralités - Définitions

La solubilité s d'un solide est définie par le nombre de moles de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Une autre définition est la quantité maximale de matières de produits pouvant être dissoute dans un litre d'une solution donnée. Soit l'équation chimique suivante : $AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. La dissolution de s moles de chlorure d'argent AgCl dans un litre d'eau donne : $s = [Cl^-] = [Ag^+]$.

Pour des solutions diluées de sels très peu solubles (électrolytes), le produit des concentrations est constant lorsque la température l'est également. Il s'agit du produit de solubilité ou constante d'équilibre notée K_S avec $K_S = [Ag^+]\,[Cl^-]$.

Un autre exemple intégrant des coefficients stœchiométriques différents de l'unité peut être cité, soit : $Ag_2SO_4 \Leftrightarrow 2\,Ag^+ + SO_4^{2-}$ avec $[Ag^+] = 2s$ et $[SO_4^{2-}] = s$.

On peut écrire K_S avec $K_S = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$ soit $s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$

Dans le cas général, les relations se notent comme suit :
$A_pB_q = pA^{q+} + qB^{p-}$ avec $[A^{q+}] = ps$ et $[B^{p-}] = qs \Rightarrow K_S = [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q = (ps)^p(qs)^q = (pq)s^{(p+q)}$

La précipitation dépend alors de la concentration de chacun des ions et du rapport avec le produit de solubilité correspondant. Cette notion est explicitée ci-dessous.

$K_S > [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q$	Solution insaturée (Tout le solide est dissous)	Pas de précipité formé
$K_S \leq [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q$	Solution saturée (Le solide se dissout partiellement en cas d'égalité)	Existence de précipité

***Tableau 7** : Récapitulatif de la relation entre K_S et précipitation*

Ces relations ne sont valables que pour les solutions saturées d'électrolytes peu solubles. Si les concentrations en sels augmentent, il faut tenir compte de la force ionique.

AgCl	**Ag_2CrO_4**	**$CaCO_3$**	**$CaSO_4$**	**$Mg(OH)_2$**	**$MgCO_3$**	**$Fe(OH)_2$**	**$Fe(OH)_3$**
$1,8.10^{-10}$	$1,3.10^{-12}$	$10^{-8,3}$	$10^{-4,6}$	$3,4.10^{-8}$	10^{-5}	$10^{-15,9}$	10^{-38}

***Tableau 8** : Valeurs des K_S de composés importants dans le domaine de l'eau*

Il est à noter que plus la valeur de K_S est petite, plus la solubilité est faible. La formation du précipité d'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$) ne demande qu'une très faible concentration en ions ferriques Fe^{3+}.

4.2. Notions d'ions communs

Soit un premier sel MA en solution. On ajoute un deuxième sel MB. Ces deux sels ont en commun l'ion M. On peut donc écrire :


$AM \Leftrightarrow A^+ + M^-$ avec $K_{S(MA)} = [A^+][M^-]$ et $BM \Leftrightarrow B^+ + M^-$ avec $K_{S(MB)} = [B^+][M^-]$

On désire connaître la solubilité du sel AM en présence de l'ion commun M^-.

On a $[A^+] = \frac{K_{S(MA)}}{[M^-]}$. Or, la concentration en M^- a augmenté par l'apport de BM. On en déduit que la concentration en A^+ chute. Or, la solubilité de AM est donnée par $[A^+]$. En conséquence, l'addition d'un sel présentant un ion commun (ici M^-), provoque la diminution de la solubilité du premier électrolyte (ici AM).
L'exemple classique du chlorure d'argent peut être cité. A une solution saturée d'AgCl ($s = 1,3.10^{-5}$ mol.L^{-1}), on ajoute 0,1 moles de NaCl sans variation de volume. L'équilibre s'écrit : $AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. Le sens 2 est favorisé suite à l'addition des ions Cl^- mais la concentration des ions Ag^+ est au plus égale à leur solubilité s soit $1.3.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

On a : $[Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{s^2}{[Cl^-]} = \frac{(1{,}3.10^{-5})^2}{(0{,}1)} = 1{,}69.10^{-9}$ mol.L^{-1}.

La valeur de la solubilité a diminué de $1,3.10^{-5}$ à $1,69.10^{-9}$ mol.L^{-1}, soit une diminution d'un facteur de 10^4 ! Ce phénomène permet d'augmenter la précision des dosages gravimétriques en évitant la perte de l'électrolyte à évaluer par solubilité.

4.3. Influence du pH et de la température

Les variations d'acidité du milieu réactionnel jouent un rôle important sur le phénomène de précipitation. L'addition d'acide chlorhydrique à une solution d'AgCl en équilibre avec le précipité provoque dans un premier temps une amélioration de la précipitation puis une dissolution du précipité car il y a formation d'un complexe argento-chlorhydrique suivant la réaction suivante : $AgCl + 2\,HCl = H_2[AgCl_3]$.

En fait, l'addition d'un acide provoque la dissolution d'un sel si l'anion de celui-ci est la base conjuguée d'un acide plus faible que le premier. Il s'agit en fait du déplacement mutuel des acides.

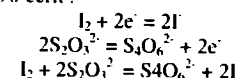
Le produit de solubilité est relié à l'enthalpie de la réaction. Dans le cas d'une dissolution endothermique la solubilité augmente avec la température. En effet, le nombre de molécules d'eau libre progresse aux dépens de l'eau liée. Il y a donc plus de molécules d'eau disponibles pour dissoudre les sels. En cas de chute de température, les ions reprécipitent.

EXERCICES

1.1 Soit le dosage du diiode par le thiosulfate de sodium.

⇨ Démontrer que la réaction est thermodynamiquement possible.
Données : - $E^0(I_2/I^-) = +0,53$ V - $E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = +0,09$ V

L'équation rédox entre les 2 couples s'écrit :


$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S4O_6^{2-} + 2I^-$$

Il faut déterminer la valeur de la constante d'équilibre et par définition on a $K = 10^{\frac{nn'}{0,059}(E_1^0 - E_2^0)}$

On a donc $K = 10^{\frac{2}{0,059}(0,53-0,09)} = 10^{14,9}$

La réaction est thermodynamiquement possible et ne dépend pas du pH.

1.2 Soit le couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) avec $E^0 = +1,33$ V en milieu réactionnel acide.

- ⇨ Ecrire la relation littérale donnant le potentiel rédox du couple en fonction du pH de la solution.
- ⇨ Donner la valeur de pH à partir de laquelle E^0 devient réducteur.

Relation littérale

En milieu acide, on peut écrire $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

Avec $E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$ ⇒ $E = E^0 + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$ noté (1)

(1) ⇒ $E = E^0 + \frac{0,059}{6}\log[H^+]^{14} + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$ avec $\frac{0,059}{6}\log[H^+]^{14} = -0,137$ pH

(1) ⇒ $E = E^0 - 0,137\ pH + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$ On pose $E' = E^0 - 0,137$ pH

Valeur pH

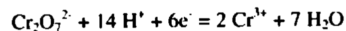
A pH = 0, on obtient $E' = E^0 = +1,33$ V qui est le potentiel standard de référence. En posant E' = 0, on obtient $pH = \frac{E^0}{0,137}$ soit 9,7. Pour toute valeur de pH supérieure, le dichromate de potassium présente un potentiel rédox réducteur. Par exemple, à pH 12, on a $E^0 = -0,314$ V

1.3 Soit le dosage du dichromate de potassium par le sel de Mohr en milieu réactionnel acide.

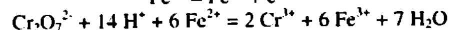
- ⇨ Ecrire l'équation chimique du dosage.
- ⇨ Après avoir écrit la relation littérale à l'équilibre, montrer que la réaction est totale.
- ⇨ Donner la valeur de pH pour laquelle on a inversion de l'ordre des couples d'oxydation.

Données : $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = +1,33$ V $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ V

Equation chimique


$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$


$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$


$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} = 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$

Relation littérale

On désigne par E_1 le potentiel du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) et par E_2 le potentiel du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}).

On a donc à l'équilibre l'égalité $E_1 = E_2$ ce qui donne :

$$E^0_1 + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = E^0_2 + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^2}$$

⇒ $(E^0_2 - E^0_1) + \frac{0,059}{6}\left(\log\frac{[Fe^{3+}]^6[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2[CrO_7^{2-}][H^+]^{14}}\right) = 0$ avec $K = \frac{[Fe^{3+}]^6[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2[CrO_7^{2-}][H^+]^{14}}$

⇒ $\log K = \frac{6}{0,059}(E^0_1 - E^0_2) = \frac{6}{0,059}(1,33 - 0,77) = 56,9$ donc $K = 8,9.10^{56}$

La valeur de la constante d'équilibre indique que la réaction est totale.

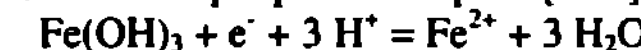
Valeur de pH

De l'exercice 1.2, on a pour le couple 1 l'expression $E' = E_2^0 - 0,137$ pH avec $pH = \frac{E_2^0 - E'}{0,137}$

Pour avoir inversion de l'ordre, il faut que E' soit inférieur ou égal à E_2^0 ⇒ $pH = \frac{1,33 - 0,77}{0,137} = 4,1$

Pour tout pH inférieur à 4,1, le potentiel standard du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) devient inférieur à 0,77 V potentiel standard du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) ce qui implique une inversion de l'ordre.

En fait, on a précipitation de $Fe(OH)_3$ ce qui entraîne une diminution du pouvoir oxydant du couple fer ferrique-fer ferreux. Dès que pH > 2 et pour $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}, on a précipitation selon la réaction suivante :


$Fe(OH)_3 + e^- + 3\,H^+ = Fe^{2+} + 3\,H_2O$

On peut écrire $E = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} + 0,059\log\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$ (1) car $[Fe(OH)_3] = 1$ en tant que précipité

(1) ⇒ $E = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} + (0,059.3)\log[H^+]^3 - 0,059\log[Fe^{2+}]$

(1) ⇒ $E = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} - 0,177\ pH - 0,059\log[Fe^{2+}]$ on pose $E' = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} - 0,177$ pH

A pH = 3 on a E' = 0,77 – 0531 = 0,239 V et à pH = 4,1 on a E' = 0,062 V

En conclusion, si le pH augmente, le potentiel standard du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) chute. L'inversion de potentiel rédox est peu envisageable en pratique.

1.4 On se propose d'étudier l'évolution physico-chimique d'une eau souterraine en fonction des effets de son pompage à la surface.

Il est à noter que le carbonate de calcium ($CaCO_3$) se dissout dans cette eau de même que le dioxyde de carbone.

- ⇨ En tenant compte de tous les ions présents, écrire l'équation d'électroneutralité de cette eau.
- ⇨ En supposant que les concentrations des ions hydroxyde (OH^-) et oxonium (H_3O^+) sont négligeables par rapport à celle des ions HCO_3^- et que le pH de l'eau brute est de 7, écrire la nouvelle équation d'électroneutralité.
- ⇨ Indiquer les domaines de prédominance des espèces acides base $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} sur un axe de pH. En déduire la nouvelle équation d'électroneutralité.
- ⇨ Déterminer l'expression littérale de la concentration à l'équilibre de l'ion HCO_3^- en fonction de D, Ka_1, $[H_3O^+]$ et $P(CO_2)$.

⇨ Déterminer l'expression littérale de la concentration en ion Ca^{2+} à l'équilibre en fonction de D, Ka_1, Ka_2, $[H_3O^+]$, $P(CO_2)$ et K_S. Simplifier cette expression.

⇨ On admet que $[Ca^{2+}] = \frac{2{,}47.10^{-9}}{[H_3O^+]}$. Déduire de cette égalité et de celle calculée à la question précédente les concentrations en H_3O^+ et Ca^{2+} dans cette eau à l'équilibre. Calculer le pH et la concentration en ions carbonate.

Cette eau est pompée jusqu'à la surface où la pression partielle de CO_2 est égale à $3{,}5.10^{-4}$ bars. Cette phase se déroule à température constante. Pendant le pompage, la concentration en Ca^{2+} passe de $4{,}6.10^{-3}$ en profondeur à $3{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1} en surface avec un pH proche de 8.

⇨ Justifier l'apparition de bulles dans l'eau lors de son arrivée à la surface.
⇨ Expliquer pourquoi le pH de l'eau augmente pendant le pompage.

⇨ Déterminer la masse de calcaire qui se dépose pour un volume d'eau égal à 1 m^3.
⇨ Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) à l'émergence. Justifier le fait que ce précipité ne puisse pas se former.

Données : - $Ka_1(CO_2/HCO_3^-) = 4{,}25.10^{-7}$ - $Ka_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5{,}61.10^{-11}$
- $CO_2(g) = CO_2(aq)$ avec $P(CO_2) = D[CO_2]$ et $P(CO_2)_{eau\ brute} = 0{,}35$ bar
- D : Constante de Henry = 30,1 bar.mol^{-1}.L^{-1}
- $K_S(CaCO_3) = 4.47.10^{-9}$ - $K_S(Ca(OH)_2) = 8.10^{-6}$ - MM $CaCO_3$ = 100 g.mol^{-1}

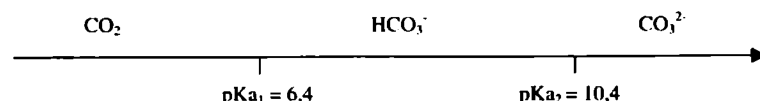
Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2009 (partiel)

Equation d'électroneutralité

Par définition, on a $2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [HCO_3^-] = 2\,[Ca^{2+}] + [H_3O^+]$ noté (1)
En supposant que $[OH^-]$ et $[H_3O^+] < [HCO_3^-]$, on a (1) $\Rightarrow 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 2\,Ca^{2+}]$

Domaine de prédominance

On a $Ka_1 = (CO_2/HCO_3^-) = 4{,}25.10^{-7}$ donc $pKa_1 = 6{,}37$ soit 6,4
$Ka_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5{,}61.10^{-11}$ donc $pKa_2 = 10{,}25$ soit 10,3



Le pH de l'eau brute est de l'ordre de 7 donc $[CO_3^{2-}]$ est négligeable par rapport à $[HCO_3^-]$:
La relation (1) devient : $[HCO_3^-] = 2\,[Ca^{2+}]$ (nouvelle expression de l'électroneutralité)

Expression littérale de la concentration des HCO_3^-

On a $CO_2(aq) + 2\,H_2O = HCO_3^- + H_3O^+ \Rightarrow Ka_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]}$ avec $P(CO_2) = D[CO_2]$

Donc on peut écrire $[HCO_3^-] = \frac{[CO_2]Ka_1}{[H_3O^+]}$ or $[CO_2] = \frac{P(CO_2)}{D}$ donc $[HCO_3^-] = \frac{P[CO_2]Ka_1}{D[H_3O^+]}$

Expression littérale de la concentration des ions Ca^{2+}

On a $CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Rightarrow K_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{K_S}{[CO_3^{2-}]}$

On a $HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+ \Rightarrow Ka_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$ donc $[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-]Ka_2}{[H_3O^+]}$

Donc $[Ca^{2+}] = \frac{K_S[H_3O^+]}{Ka_2[HCO_3^-]}$ or $[HCO_3^-] = \frac{P[CO_2]Ka_1}{D[H_3O^+]}$ donc $[Ca^{2+}] = \frac{K_S[H_3O^+]^2 D}{Ka_1 Ka_2 PCO_2}$ (2)

En calculant on peut simplifier cette expression donnant la concentration des ions Ca^{2+}, soit :

(2) $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{4{,}47.10^{-9}[H_3O^+]^2.30{,}1}{23{,}84.10^{-18}.3{,}5.10^{-1}} = 1{,}61.10^{10}[H_3O^+]^2$

Calcul des concentrations des ions H_3O^+, Ca^{2+}, CO_3^{2-} et du pH

Les deux expressions donnant la concentration des Ca^{2+} permettent d'écrire l'égalité (3), donc :

(3) $\Rightarrow 1{,}61.10^{10}[H_3O^+]^2 = \frac{2{,}47.10^{-9}}{[H_3O^+]}$ donc $[H_3O^+] = \sqrt[3]{\frac{2{,}47.10^{-9}}{1{,}61.10^{10}}} = 5{,}34.10^{-7}$ mol.L$^{-1} \Rightarrow$ pH = 6,3

En remplaçant cette valeur dans l'expression $[Ca^{2+}] = \frac{2{,}47.10^{-9}}{[H_3O^+]} = \frac{2{,}47.10^{-9}}{5{,}43.10^{-7}} = 4{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1}

De plus, on a $K_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_S}{[Ca^{2+}]} = \frac{4{,}47.10^{-9}}{4{,}6.10^{-3}} = 0{,}97.10^{-6}$ mol.L^{-1}

Donc : $[H_3O^+] = 5{,}34.10^{-7}$ mol.L^{-1} pH = 6,3 $[Ca^{2+}] = 4{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1} $[CO_3^{2-}] = 0{,}97.10^{-6}$ mol.L^{-1}

Apparition de bulles à l'émergence

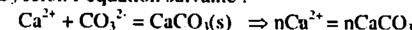
A l'émergence, on a $P(CO_2)$ qui diminue (elle passe de 0,35 à $3{,}5.10^{-4}$ bars) donc $[CO_2]$ sous forme dissoute baisse ; il y a formation de bulles de CO_2 ($CO_2(aq)$ donne $CO_2(g)$).

Augmentation du pH de l'eau pendant le pompage

On a $Ka_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]} \Rightarrow [CO_2] = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{Ka_1}$
Donc si $[CO_2]$ baisse alors $[H_3O^+]$ diminue ce qui entraîne une augmentation de pH de l'eau.

Dépôt de la masse de calcaire

$[Ca^{2+}]_{EB} = 4{,}6.10^{-3}$ mol.L^{-1} $[Ca^{2+}]_{Emergence} = 3{,}6.10^{-3}$ mol.L$^{-1} \Rightarrow \Delta[Ca^{2+}] = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}
Cette $\Delta[Ca^{2+}]$ est équivalente à 1,0 mol.m^{-3}. Cette différence de concentration indique la quantité déposée sous forme de $CaCO_3$ selon l'équation suivante :


$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3(s) \Rightarrow nCa^{2+} = nCaCO_3$

Pour un volume de 1000L soit 1 m^3 on a dépôt d'une mole de $CaCO_3$ soit 100 g de $CaCO_3$.
On désigne par E_1 le potentiel du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$) et par E_2 le potentiel du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+})

Calcul du pH de précipitation de $Ca(OH)_2$

On a $Ca^{2+} + 2\,OH^- = Ca(OH)_2 \Rightarrow K_S(Ca(OH)_2) = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 8.10^{-6}$ noté K_S'

Donc $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Ca^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8.10^{-6}}{3,6.10^{-3}}} = 0,047 = 4,7.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

On a $K_E = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_E}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4,7.10^{-2}} \Rightarrow [H_3O^+] = 2,13.10^{-13}\ mol.L^{-1} \Rightarrow pH = 12,7$

Dans les conditions de concentration calcique soit $3,6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$, il faut que le pH présente une valeur minimale de 12,7 pour avoir précipitation de $Ca(OH)_2$. Or, l'eau à la surface a un pH de l'ordre de 8 ce qui correspond à une concentration en OH^- de $10^{-6}\ mol.L^{-1}$ valeur inférieure à celle calculée précédemment soit $4,7.10^{-2}\ mol.L^{-1}$. Toute précipitation d'hydroxyde de calcium est impossible.

1.5 Le sulfure de dihydrogène (H_2S) est un composé gazeux dans les conditions usuelles et légèrement soluble dans l'eau. Son odeur est désagréable. Il est très toxique et potentiellement mortel. La molécule H_2S présente des propriétés acides et réductrices.

- ⇨ Ecrire les équations des réactions avec l'eau se produisant lors de la dissolution d'H_2S en faisant intervenant les deux couples figurant dans les données.
- ⇨ Donner l'expression de la constante d'acidité associée à chacun des deux couples.
- ⇨ Tracer sur un axe horizontal de pH le diagramme de prédominance des espèces H_2S, HS^- et S^{2-}.
- ⇨ A l'aide de ce diagramme, indiquer la ou les espèces prédominantes aux valeurs de pH 2 et 13.
- ⇨ Soit une solution d'H_2S de concentration $5,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$. En supposant que le couple HS^-/S^{2-} n'a pas d'influence sur le pH, établir l'expression littérale du pH de la solution puis en calculer la valeur.
- ⇨ Indiquer le nombre d'oxydation noté no de l'élément soufre dans $H_2S(g)$ et $S(s)$.
- ⇨ Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples $S(s)/H_2S(aq)$ et $SO_2(aq)/S(s)$ en solution aqueuse.
- ⇨ Ecrire l'équation de la réaction entre $H_2S(aq)$ et $SO_2(aq)$ en solution aqueuse.

En fixant la pression en H_2S égale à 1 bar à 20°C, alors $[H_2S]$ en solution aqueuse reste constante égale à $0,1\ mol.L^{-1}$. On considère une solution A contenant des ions nickel Ni^{2+} et manganèse Mn^{2+} de concentration commune de $0,01\ mol.L^{-1}$. On fait barboter, sous une pression de 1 bar, du sulfure de dihydrogène dans cette solution en étudiant la précipitation des sulfures MnS et NiS.

- ⇨ Ecrire les équations de précipitation des deux solides MnS et NiS.
- ⇨ Donner l'expression de leur produit de solubilité K_S.
- ⇨ A partir du produit des constantes d'acidité Ka_1 et Ka_2 et de la concentration en sulfure de dihydrogène H_2S, vérifier que $[S^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$.
- ⇨ Sachant que la solution A est tamponnée à pH 2, donner les ions qui précipitent ou non.

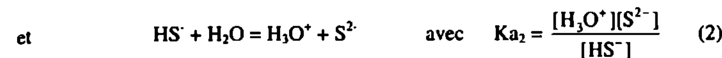
Données : - $Ka_1(H_2S/HS^-) = 10^{-7}$ - $Ka_2(HS^-/S^{2-}) = 10^{-13}$
- $K_S(NiS) = 10^{-21}$ - $K_S(MnS) = 10^{-16}$

Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2007 (partiel).

Réaction H_2S dans l'eau – Constantes d'acidité

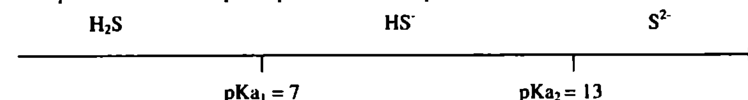


On a $H_2S + H_2O = H_3O^+ + HS^-$ avec $Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$ (1)



et $HS^- + H_2O = H_3O^+ + S^{2-}$ avec $Ka_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$ (2)

Domaine de prédominance - Espèces prédominantes à pH 2 et 13



A pH = 2 ⇒ $Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \Rightarrow [H_2S] = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{Ka_1} = \frac{10^{-2}}{10^{-13}}[HS^-] = 10^5[HS^-]$

A pH = 13 ⇒ $Ka_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{Ka_2[HS^-]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-13}}{10^{-13}}[HS^-] = [HS^-]$

A pH = 2 ⇒ H_2S prédomine et à pH égal 13, les espèces prédominantes sont HS^- et S^{2-}.

Expression du pH avec $[H_2S] = c = 5,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

On ne considère que la réaction (1), en négligeant l'autoprotolyse de l'eau et que H_2S est peu dissocié.

On a $Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \Rightarrow Ka_1 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2S]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ka_1[H_2S]} = \frac{1}{2}(pKa_1 - \log c)$

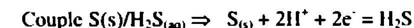
On a donc $pH = \frac{1}{2}(7 - \log 5.10^{-2}) = 4,2$

Pour cette valeur de pH, on a $[OH^-] << [H_3O^+]$ et $[HS^-] << [H_2S]$. Les hypothèses émises au départ sont vérifiées.

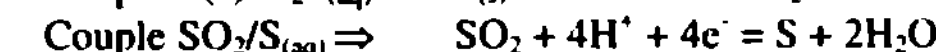
Nombre d'oxydation

Dans H_2S, le no de l'élément soufre est –II et de 0 dans $S_{(s)}$.

Equations électroniques entre $S_{(s)}/H_2S_{(aq)}$ et $SO_2(aq)/S_{(s)}$
Equation de réaction entre $H_2S_{(aq)}$ et $SO_{2(aq)}$



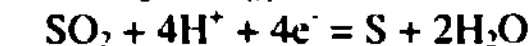
Couple $S(s)/H_2S_{(aq)}$ ⇒ $S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- = H_2S$



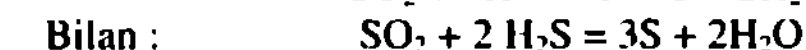
Couple $SO_2/S_{(aq)}$ ⇒ $SO_2 + 4H^+ + 4e^- = S + 2H_2O$



Equation de réaction $H_2S_{(aq)}$ et $SO_{2(aq)}$ $H_2S = S_{(s)} + 2H^+ + 2e^-$ x2



$SO_2 + 4H^+ + 4e^- = S + 2H_2O$



Bilan : $SO_2 + 2\ H_2S = 3S + 2H_2O$

Equation précipitation de NiS et MnS – Expression des K_S correspondants



On a $Ni^{2+} + S^{2-} = NiS$ avec $K_{S1} = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 10^{-21}$
et $Mn^{2+} + S^{2-} = MnS$ avec $K_{S2} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-16}$

Démonstration de l'expression $[S^{2-}] = \frac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$

Le produit Ka_1Ka_2 donne $Ka_1Ka_2 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$

On a donc $\Rightarrow [S^{2-}] = \dfrac{[H_2S]Ka_1Ka_2}{[H_3O^+]}$ donc $[S^{2-}] = \dfrac{(0,1).10^{-21}}{[H_3O^+]^2} = \dfrac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$

Ordre de précipitation de NiS et MnS dans la solution A à pH égal à 2

Par définition, une précipitation se déroule que si $P_i > K_S$ avec ici pH = 2 donc $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Cas de NiS $\Rightarrow [Ni^{2+}][S^{2-}] = [Ni^{2+}]\dfrac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2} = 0,01.\dfrac{10^{-21}}{(10^{-2})^2} = 10^{-19}$ supérieur à K_{S1} (10^{-21})

Cas de MnS $\Rightarrow [Mn^{2+}][S^{2-}] = [Mn^{2+}]\dfrac{10^{-21}}{[H_3O^+]^2} = 0,01.\dfrac{10^{-21}}{(10^{-2})^2} = 10^{-19}$ inférieur à K_{S2} (10^{-16})

En conclusion, les ions Ni^{2+} précipitent à l'inverse des ions Mn^{2+}.

On peut calculer qu'elles devraient être les concentrations minimales des ions Ni^{2+} et Mn^{2+} pour précipiter dans les conditions expérimentales.

$\Rightarrow K_{S1} = [Ni^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow [Ni^{2+}]_{minimale} = \dfrac{K_{S1}}{[S^{2-}]} = \dfrac{10^{-21}}{10^{-17}} = 10^{-4}$ mol.L^{-1} or $[Ni^{2+}]_{expérience} = 0,01$ mol.L^{-1}

$\Rightarrow K_{S2} = [Mn^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow [Mn^{2+}]_{minimale} = \dfrac{K_{S2}}{[S^{2-}]} = \dfrac{10^{-16}}{10^{-17}} = 10$ mol.L^{-1} or $[Mn^{2+}]_{expérience} = 0,01$ mol.L^{-1}

1.6 L'électrocoagulation (EC) est une technique de coagulation innovante et performante. Le coagulant est libéré en utilisant la dissolution d'une anode en aluminium ou en fer sacrificielle ce qui entraîne un dégagement de dihydrogène au voisinage de la cathode. La dissolution de l'anode conduit à la formation d'hydroxydes métalliques. Le couple rédox mis en jeu à l'anode est $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ et celui à la cathode est $H_2O/H_{2(g)}$. L'expérience est réalisée en milieu acide.

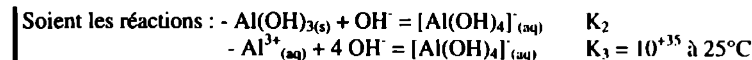
⇨ Donner le degré d'oxydation des espèces $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$.
⇨ Ecrire la réaction à l'anode. Préciser en la nature.
⇨ Ecrire la réaction à la cathode en milieu acide puis en milieu basique.

On veut calculer la tension à appliquer au module d'électrocoagulation dans le cas d'un milieu acide.

⇨ Donner les relations de Nernst pour les deux couples précédents.
⇨ Calculer le potentiel de chaque électrode à pH = 3. En déduire la tension minimale théorique à appliquer pour observer la dissolution de l'électrode d'aluminium.
⇨ Expliquer pourquoi faut-il imposer une différence de potentiel supérieure à celle calculée précédemment.

L'espèce aluminium apparaît majoritairement en fonction du pH, soit sous la forme ionique $Al^{3+}_{(aq)}$, soit sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$, soit sous forme de complexe tétrahydroxyaluminate (III) $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$.

⇨ Ecrire la réaction de précipitation d'$Al(OH)_{3(s)}$.
⇨ Calculer le pH noté pH_1 du début de précipitation d'$Al(OH)_{3(s)}$ pour la concentration C_1 en $Al^{3+}_{(aq)}$ de 1 mol.L^{-1}.


Soient les réactions : - $Al(OH)_{3(s)} + OH^- = [Al(OH)_4]^-_{(aq)}$ K_2
- $Al^{3+}_{(aq)} + 4\,OH^- = [Al(OH)_4]^-_{(aq)}$ $K_3 = 10^{+35}$ à 25°C

⇨ Exprimer les constantes d'équilibre K_2 et K_3. En déduire l'expression de K_2 en fonction de K_3 et K_{S1}. Calculer K_2 à 25°C.
⇨ Vérifier que le pH (noté pH_2) de redissolution totale d'$Al(OH)_{3(s)}$ est égal à 12.
⇨ Tracer sur un axe horizontal de pH le diagramme de prédominance des espèces dissoutes de l'espèce aluminium.

Données : - $E°(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}) = -1,66$ V - $E°(H_2O/H_{2(g)}) = 0$ V - $K_{S1}(Al(OH)_{3(s)}) = 10^{-33}$
- $P(H_2) = 1$ bar - $[Al^{3+}] = C_1 = 1$ mol.L^{-1} - $\dfrac{RT}{nF}Ln(x) = \dfrac{0,06}{n}\log x$

Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2010 (partiel).

Degré d'oxydation de $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ ⇒ n.o. de Al dans $Al^{3+}_{(aq)}$ est + III et de 0 dans $Al_{(s)}$

Réaction à l'anode
On a donc : $Al_{(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$ ⇒ perte d'électrons ⇒ oxydation

Réaction à la cathode
- Milieu acide : $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$ ou $2\,H_3O^+ + 2e^- = 2\,H_2O$ ⇒ gain d'électrons ⇒ réduction
- Milieu basique : $2\,H_2O + 2e^- = H_2 + 2\,OH^-$ ⇒ gain d'électrons ⇒ réduction

Relation de Nernst

Cas d'$Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ $\Rightarrow E(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}) = E°(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}) + \dfrac{0,06}{3}\log[Al^{3+}]$

Cas d' $H_2O/H_{2(g)}$ $\Rightarrow E(H_2O/H_{2(g)}) = E°(H_2O/H_{2(g)}) + \dfrac{0,06}{2}\log\dfrac{[H^+]^2}{\frac{P_{H_2}}{P_0}}$

Valeur des potentiels à pH = 3 - Calcul tension minimale

$E(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}) = E°(Al^{3+}_{(aq)}/AKl_{(s)}) + \dfrac{0,06}{3}\log[Al^{3+}] = -1,66 + \dfrac{0,06}{3}\log 1 = -1,66$ V

$E(H_2O/H_{2(g)}) = E°(H_2O/H_{2(g)}) + \dfrac{0,06}{2}\log\dfrac{[H^+]^2}{\frac{P_{H_2}}{P_0}} = 0 + \dfrac{0,06}{2}\log[H^+]^2 = -0,06\,pH = -0,18$ V

La tension minimale est donnée par $\Delta E = \left|E(H^+/H_2) - E(Al^{3+}/Al_{(S)})\right| = \left|-1,66 + 0,18\right| = +1,48$ V

Des contraintes cinétiques des réactions aux électrodes sont responsables des surtensions anodique et cathodique d'où l'écart avec la ddp thermodynamique calculée.

Equation de précipitation d'$Al(OH)_{3(s)}$ $\Rightarrow Al^{3+} + 3\,OH^- = Al(OH)_{3(s)}$

Calcul de la valeur pH_1
Le début de précipitation est donné par le produit ionique (PI) égal à K_{S1} soit $K_{S1} = [Al^{3+}]_1[OH^-]_1^3$ (1)

On a $[OH^-][H_3O^+] = K_E \Rightarrow [OH^-] = \dfrac{K_E}{[H_3O^+]}$ et $[Al^{3+}]_1 = C_1 = 1$ mol.L^{-1}

(1) $\Rightarrow [OH^-]_1 = \left(\dfrac{K_{S1}}{C_1}\right)^{1/3}$ donc $\dfrac{K_E}{[H_3O^+]_1} = \left(\dfrac{K_{S1}}{C_1}\right)^{1/3}$ donc $[H_3O^+]_1 = K_E\left(\dfrac{C_1}{K_{S1}}\right)^{1/3}$

(1) $\Rightarrow$ $-\log[H_3O^+]_i = -\log K_E - \frac{1}{3}\log C_1 + \frac{1}{3}\log K_{S1}$ donc $pH_i = pK_E - \frac{1}{3}\log C_1 - \frac{1}{3}pK_{S1} = 14 - 11 = 3$

Expression de K_2 et K_3. Expression de K_2 en fonction de K_3 et K_{S1}

On a $K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]}$ et $K_3 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4}$ (3) avec $K_{S1} = [Al^{3+}][OH^-]^3$

Donc (3) $\Rightarrow K_3 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_{S1}[OH^-]} = \frac{K_2}{K_{S1}}$ $\Rightarrow K_2 = K_3K_{S1} = 10^{35}.10^{-33} = 10^2$

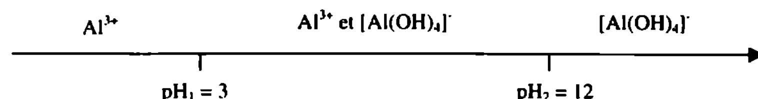
Calcul de la valeur pH_2

A cette valeur de pH, il ne faut considérer que K_2. De plus, dans le cas d'une redissolution totale, on a $[Al(OH)_4]^- = C_1 = 1$ mol.L^{-1}.

$K_2 = \frac{[Al(OH)_4]^-}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{[Al(OH)_4]^-}{K_2}$ avec $[OH^-] = \frac{K_E}{[H_3O^+]}$

Donc, on a : $[H_3O^+] = \frac{K_2K_E}{[Al(OH)_4]^-} = \frac{10^2.10^{-14}}{1} = 10^{-12}$ mol.L^{-1} donc $pH_2 = 12$

Domaine de prédominance

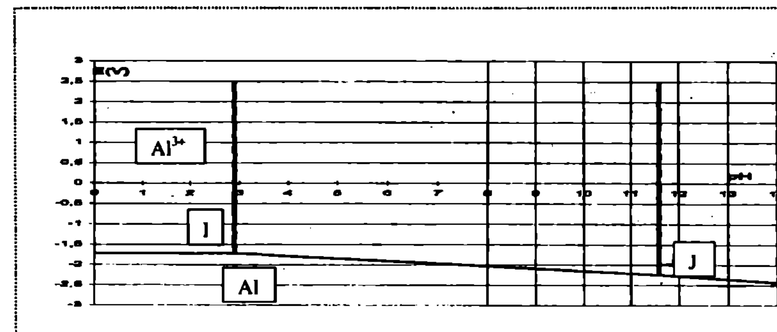


1.7 On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH de l'aluminium (C = 10^{-3} mol.L^{-1}).

⇨ Donner le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans les espèces chimiques suivantes : Al, Al^{3+}, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$. Donner le nom d'$Al(OH)_3$.
⇨ Calculer le pH d'apparition du précipité $Al(OH)_3$ puis indiquer son domaine de stabilité.
⇨ Calculer le pH de disparition du précipité $Al(OH)_3$ (pH de formation du complexe $Al(OH)_4^-$) puis indiquer le domaine de stabilité de ce complexe.
⇨ Ecrire la demi-équation rédox et établir l'équation de la droite frontière en utilisant la relation de Nernst pour les frontière suivantes :
- Al^{3+}-Al en précisant les coordonnées du point I du diagramme en annexe,
- $Al(OH)_3$-Al en précisant les coordonnées du point J,
- $Al(OH)_4^-$-Al

L'eau intervient dans le couple H_2O/H_2 équivalant en milieu acide au couple H^+/H_2.
⇨ Ecrire la demi-équation rédox de ce couple et exprimer son potentiel rédox en fonction du pH pour une pression en gaz dihydrogène H_2 égale à 1 bar.
⇨ Représenter la droite frontière de ce couple et les domaines de stabilité de H_2O et H_2 sur le diagramme.
⇨ Quelle réaction devrait avoir lieu si on met de l'eau dans un récipient en aluminium. En réalité, on observe aucune réaction. Proposer une interprétation.

Données : - $E°(Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}) = -1{,}66V$ - $E°(H_2O/H_{2(g)}) = 0V$ - $K_S(Al(OH)_{3(s)}) = 10^{-36.3}$
- $E^0(Al(OH)_3/Al) = -1{,}55V$ - $E^0(Al(OH)_4^-/Al) = -2{,}38V$
- $Al(OH)_3 + 2H_2O = Al(OH)_4^- + H_3O^+$ avec $K_{équilibre} = 10^{-14.6}$



Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2004 (partiel).

Nombre d'oxydation

- Al $\Rightarrow$ no = 0 - $Al^{3+} \Rightarrow$ no = +III - $Al(OH)_3 \Rightarrow$ no − 3 = 0 $\Rightarrow$ no = +III
- $Al(OH)_4^- \Rightarrow$ no − 8 + 4 = −4 $\Rightarrow$ no = + V - $Al(OH)_3$: trihydroxyde d'aluminium

Valeur pH apparition de $Al(OH)_3$ - Domaine de stabilité

On a $Al^{3+} + 3\,OH^- = Al(OH)_{3(s)}$ avec $K_S = [Al^{3+}][OH^-]^3$ donc $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[Al^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-36.3}}{10^{-3}}} = 10^{-11.1}$

Avec $[H_3O^+] = \frac{K_E}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-11.1}} = 10^{-2.9}$ donc pH apparition $Al(OH)_{3(s)} = 2{,}9$

Ou selon l'exercice 3.7, on a $pH = pK_E - \frac{1}{3}\log[Al] - \frac{1}{3}pK_S = 14 + 1 - 12{,}1 = 2{,}9$

Le domaine de stabilité est tracé sur l'annexe corrigée.

Valeur pH disparition de $Al(OH)_3$ - Domaine de stabilité

On a $Al(OH)_{3(s)} + 2H_2O = Al(OH)_4^- + H_3O^+$ avec $K = [Al(OH)_4^-][H_3O^+] = 10^{-14.6}$

Donc $[H_3O^+] = \frac{K}{[Al(OH)_4^-]} = \frac{10^{-14.6}}{10^{-3}} = 10^{-11.6}$ donc pH disparition $Al(OH)_{3(s)} = 11{,}6$

Demi-équations rédox – Equations frontières

Cas Al^{3+}-Al

$\Rightarrow Al^{3+} + 3e^- = Al \Rightarrow E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}06}{3}\log[Al^{3+}] = -1{,}66 + 0{,}02\log 10^{-3} = -1{,}72$ V

En conséquence, les coordonnées du point I sont pH = 2,9 et E = -1,72 V

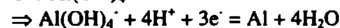
Cas $Al(OH)_3$-Al

$\Rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Al + 3H_2O \Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}06}{3}\log[H^+]^3 = -1{,}55 + 0{,}06\log[H^+]$

Soit $E_2 = -1{,}55 - 0{,}06$ pH

En conséquence, les coordonnées du point J sont pH = 11,6 et E = -2,24 V

Cas $Al(OH)_4^-$-Al



$\Rightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+ + 3e^- = Al + 4H_2O$

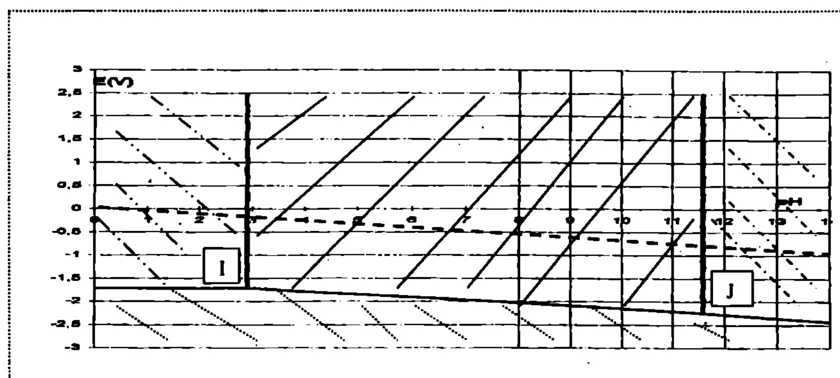
$$\Rightarrow E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{3}\log[H^+]^4[Al(OH)_4^-] = E_3^0 + 0,02\log 10^{-3} + 0,08\log[H^+] = -2,44 - 0,08pH$$

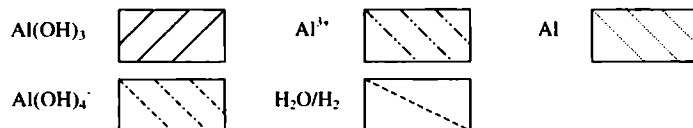
Demi-équation rédox couple H_2O/H_2

On a en milieu acide : $2H^+ + 2e^- = H_2 \Rightarrow E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[H^+]^2}{\frac{P_{H2}}{P_0}} = 0 + 0,06\log[H^+] = -0,06\ pH$

On a donc une droite d'équation y = -0,06 x tracée en pointillé
On pouvait aussi considérer l'équation suivante : $2\ H_3O^+ + 2e^- = 2\ H_2O$

Réaction entre eau et aluminium
Selon les domaines de stabilité, l'eau doit oxyder le métal aluminium avec dégagement de gaz dihydrogène. En réalité, une couche d'alumine se dépose sur l'aluminium et le protège. La réaction d'oxydo-réduction n'a donc pas lieu.





Représentation diagramme de stabilité de l'élément aluminium

1.8 Soient les couples (Fe^{3+}/Fe^{2+}) et ($Fe^{2+}/Fe_{(s)}$) dont les potentiels rédox standards sont respectivement $E_1^0 = +0,77$ V et $E_2^0 = -0,44$ V en milieu réactionnel acide.
On considère le couple ($Fe^{3+}/Fe_{(s)}$)

➪ Déterminer le potentiel rédox standard E_3^0 de ce dernier.

Des deux premiers couples, on peut écrire :



$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ et $Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)}$

Donc : $E = E_1^0 + 0,059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0,059}{2}\log[Fe^{2+}]$ notée (1)

En considérant le 3ème couple $\Rightarrow Fe^{3+} + 3e^- = Fe_{(s)}$ donc $E = E_3^0 + \frac{0,059}{3}\log[Fe^{3+}]$ notée (2)

(1) $\Rightarrow$ $E = E_1^0 + 0,059\log[Fe^{3+}] - 0,059\log[Fe^{2+}]$ et $2E = 2E_2^0 + 0,059\log[Fe^{2+}]$

En additionnant, on a $3E = E_1^0 + 2E_2^0 + 0,059\log[Fe^{3+}]$

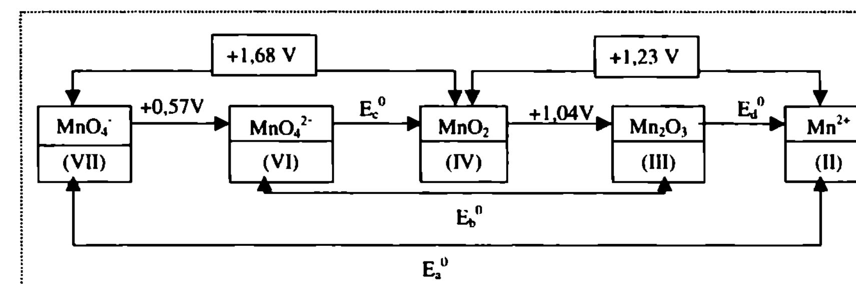
Soit $E = \frac{(E_1^0 + 2E_2^0)}{3} + \frac{0,059}{3}\log[Fe^{3+}]$ donc $E_3^0 = \frac{(E_1^0 + 2E_2^0)}{3} = \frac{(0,77 - 2.0,44)}{3} = -0,03$ V

1.9 Soient les couples (MnO_4^-/Mn^{2+}) et (MnO_4^-/Mn_2O_3) dont les potentiels rédox standards sont respectivement notés E_x^0 et E_y^0 en milieu réactionnel acide.

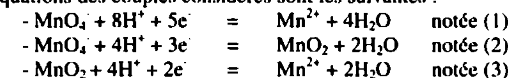
➪ Déterminer les potentiels rédox standard E_a^0 et E_b^0.

Données : - $E^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = +0,57$ V
- $E^0(MnO_2/Mn^{2+}) = +1,23$ V
- $E^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = +0,57$ V
- $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = +1,68$ V

Suivant les nombres d'oxydation, on peut écrire :



Les équations des couples considérés sont les suivantes :



- $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ notée (1)
- $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ notée (2)
- $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$ notée (3)

En utilisant la relation de Nernst appliquée à ces équations, on peut calculer E_a^0 et E_b^0 :

Calcul d'E_a^0

(1) $\Rightarrow$ $E_a = E_a^0 + \frac{0,06}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ et (2) $\Rightarrow$ $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{3}\log[MnO_4^-][H^+]^4$

(3) $\Rightarrow$ $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

La condition $E_a = E_2 = E_3$ impose $5\ E_a^0 = 3\ E_2^0 + 2\ E_3^0 \Rightarrow E_a^0 = \frac{3E_2^0 + 2E_3^0}{5} = \frac{3(1,68) + 2(1,23)}{5} = 1,5$ V

Calcul d'E_b^0

On a $3\,E^0_{Mn(VII)/Mn(IV)} = E^0_{Mn(VII)/Mn(VI)} + 2\,E_c^0$ avec $E_c^0 = E^0_{Mn(VI)/Mn(IV)}$

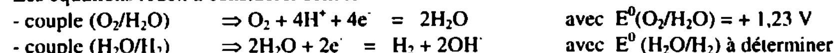
Avec $3E_b^0 = 2E_c^0 + E^0_{Mn(IV)/Mn(III)}$ avec $E_b^0 = E^0_{Mn(VI)/Mn(III)}$

Donc $E_b^0 = \dfrac{3E^0_{Mn(VII)/Mn(IV)} - E^0_{Mn(VII)/Mn(VI)} + E^0_{Mn(IV)/Mn(III)}}{3} = \dfrac{3(1{,}68) - 0{,}57 + 1{,}04}{3} = 1{,}84\,V$

1.10 ⇨ En considérant les couples (O_2/H_2O) et (H_2O/H_2), tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau.

Données : - $E^0(O_2/H_2O) = +\,1{,}23$ V
- Pour déterminer $E^0(O_2/H_2O)$, il faut considérer le couple (H^+/H_2)
- Pressions partielles ($pO_2 = pH_2$) égales à 1 bar

Les équations rédox à considérer sont les suivantes :



- couple (O_2/H_2O) ⇒ $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ avec $E^0(O_2/H_2O) = +\,1{,}23$ V
- couple (H_2O/H_2) ⇒ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ avec E^0 (H_2O/H_2) à déterminer

Etude du couple (O_2/H_2O)

On a $E_{(O2/H2O)} = E^0_{(O2/H2O)} + \dfrac{0{,}06}{4}\log[H^+]^4 pO_2$ avec $pO_2 = 1$ bar notée (1)

(1) ⇒ $E_{(O2/H2O)} = E^0_{(O2/H2O)} + \dfrac{0{,}06}{4}\log[H^+]^4 = E^0_{(O2/H2O)} + 0{,}06\log[H^+] = 1{,}23 - 0{,}06\,pH$

Dans ce couple, l'élément oxygène passe de l'état d'oxydation 0 à +II.

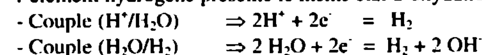
Etude du couple (H_2O/H_2)

On a $E_{(H2O/H2)} = E^0_{(H2O/H2)} + \dfrac{0{,}06}{2}\log\dfrac{[H_2O]^2}{pH_2[OH^-]^2} = E^0_{(H2O/H2)} + \dfrac{0{,}06}{2}\log\dfrac{1}{[OH^-]^2}$ notée (2)

Avec $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ donc $[OH^-] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]} = \dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$

(2) ⇒ $E_{(H2O/H2)} = E^0_{(H2O/H2)} - 0{,}06\log 10^{-14} + 0{,}06\log[H_3O^+] = E^0_{(H2O/H2)} + 0{,}84 - 0{,}06\,pH$

Le potentiel E^0 du couple (H_2O/H_2) est à déterminer. On considère le couple (H^+/H_2O) dans lequel l'élément hydrogène présente le même état d'oxydation que dans le couple (H_2O/H_2).



- Couple (H^+/H_2O) ⇒ $2H^+ + 2e^- = H_2$
- Couple (H_2O/H_2) ⇒ $2\,H_2O + 2e^- = H_2 + 2\,OH^-$

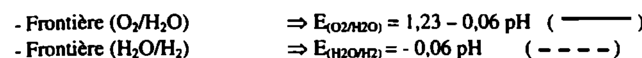
On a égalité des deux potentiels rédox, soit $E_{(H+/H2O)} = E_{(H2O/H2)}$ notée (3)

(3) ⇒ $E^0_{(H+/H2O)} + \dfrac{0{,}06}{2}\log\dfrac{[H^+]^2}{pH_2} = E^0_{(H2O/H2)} + 0{,}84 - 0{,}06\,pH$

(3) ⇒ $0 - 0{,}06\,pH = E^0_{(H2O/H2)} + 0{,}84 - 0{,}06\,pH$ donc $E^0_{(H2O/H2)} = -\,0{,}84$ V

L'expression (2) devient $E_{(H2O/H2)} = -\,0{,}84 + 0{,}84 - 0{,}06\,pH = -\,0{,}06\,pH$

En conclusion, les deux équations à considérer sont :



- Frontière (O_2/H_2O) ⇒ $E_{(O2/H2O)} = 1{,}23 - 0{,}06\,pH$ (———)
- Frontière (H_2O/H_2) ⇒ $E_{(H2O/H2)} = -\,0{,}06\,pH$ (- - - -)

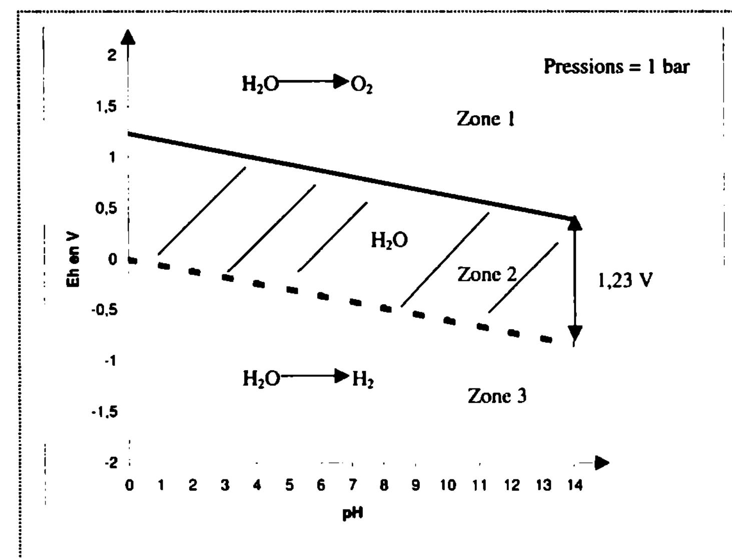
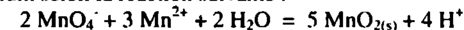


Diagramme potentiel-pH de l'eau

Dans les zones 1 et 3, un dégagement d'O_2 ou d'H_2 se déroulera par décomposition de l'eau qui subira soit une oxydation, soit une réduction. La zone 2 délimite le domaine de stabilité de l'eau dans les conditions de pH et de potentiel rédox définies par le diagramme. C'est la zone de stabilité thermodynamique de l'eau. Cette zone a une largeur de 1,23 V quelque soit la valeur du pH. En fait, le véritable intervalle est de l'ordre de 2 V du fait de la cinétique très faible qui entraîne une décomposition de l'eau très lente. Dans ce cas, il s'agit d'une immunité cinétique.

1.11 L'élimination du manganèse sous la forme Mn^{2+} s'effectue par addition de permanganate de potassium selon la réaction suivante :



$$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2\,H_2O = 5\,MnO_{2(s)} + 4\,H^+$$

⇨ Ecrire les équations rédox des couples concernés.
⇨ Déterminer la constante d'équilibre .

Données : - $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = +\,1{,}7$ V - $E^0(MnO_2/Mn^{2+}) = +\,1{,}23$ V

Equation rédox



$2\,MnO_4^- + 8\,H^+ + 6e^- = 2\,MnO_2 + 4\,H_2O$ avec $E_1^0(MnO_4^-/MnO_2) = +\,1{,}7$ V



$3\,MnO_2 + 12\,H^+ + 6e^- = 3\,Mn^{2+} + 6\,H_2O$ avec $E_2^0(MnO_2/Mn^{2+}) = +\,1{,}23$ V

Détermination de la constante d'équilibre

A l'équilibre, on a par définition $E_1 = E_2$ noté (1)

$$(1) \Rightarrow \quad 1{,}7 - \frac{0{,}06}{6}\log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = 1{,}23 - \frac{0{,}06}{6}\log\frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

On inverse le terme log du membre à droite de l'égalité, soit :

$$(1) \Rightarrow \quad \frac{6(1{,}7-1{,}23)}{0{,}06} = \log\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} + \log\frac{[H^+]^{12}}{[Mn^{2+}]^3} = \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8[Mn^{2+}]^3}$$

Or, on a $2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2\,H_2O = 5\,MnO_{2(s)} + 4\,H^+$ avec $K = \dfrac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3}$

$$(1) \Rightarrow \quad \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8[Mn^{2+}]^3} = \log\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[Mn^{2+}]^3} = \log K = 47{,}1 \Rightarrow K = 10^{47{,}1}$$

La valeur très élevée de K induit le fait que la réaction est totale de gauche à droite.

1.12 On rend soluble une solution contenant du $Cu_{(s)}$ par du permanganate en milieu acide.

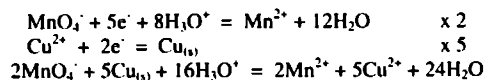
➪ Ecrire les équations rédox des couples concernés et l'équation bilan.

➪ Etablir la relation littérale du dosage. Donner la masse de cuivre.

➪ Déterminer la constante d'équilibre .

Données : - $E^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = +\,0{,}34$ V - $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +\,1{,}5$ V
- MM $Cu_{(s)} = 63{,}5$ g.mol^{-1} - Vol équivalent $MnO_4^- = 15$ mL - $[MnO_4^-] = 0{,}02$ mol.L^{-1}

Equations rédox – Equation bilan



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ = Mn^{2+} + 12H_2O \qquad \times 2$$
$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)} \qquad \times 5$$
$$2MnO_4^- + 5Cu_{(s)} + 16H_3O^+ = 2Mn^{2+} + 5Cu^{2+} + 24H_2O$$

Relation littérale – Masse de cuivre

On a $\dfrac{nMnO_4^-}{2} = \dfrac{nCu_{(s)}}{5} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{mCu_{(s)}}{MCu_{(s)}} = \dfrac{5}{2}V_{MnO4^-}.[MnO_4^-] \Rightarrow mCu(s) = \dfrac{5}{2}MCu_{(s)}V_{MnO4^-}.[MnO_4^-]$

On a $mCu(s) = \dfrac{5}{2}.63{,}5.15.10^{-3}.0{,}02 = 47{,}6$ mg

Ecriture et calcul de la constante d'équilibre

On a $E_1 = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \dfrac{0{,}06}{5}\log\dfrac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ noté (1)

On a $E_2 = E(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) + \dfrac{0{,}06}{5}\log[Cu^{2+}]$ noté (2)

La constante d'équilibre s'écrit $K = \dfrac{[Mn^{2+}]^2[Cu^{2+}]^5}{[MnO_4^-]^2[H_3O^+]^{16}}$

Le coefficient multiplicateur commun entre (1) et (2) est 10, on peut donc écrire :

$$10\,E_2 - 10\,E_1 = 10(E^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) - E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})) + 0{,}06\log[Cu^{2+}]^5 - 0{,}06\log\frac{[MnO_4^-]^2[H_3O^+]^{16}}{[Mn^{2+}]^2}$$

Ce qui donne $10(E_2 - E_1) = 10(E_2^0 - E_1^0) + 0{,}06\log K$

A l'équilibre, on a $E_2 = E_1$

Donc $0{,}06\log K = 10(E_1^0 - E_2^0) \Rightarrow K = 10^{\frac{10}{0{,}06}(E^0_{MnO4-/Mn2+} - E^0_{Cu2+/Cu(s)})} = 10^{\frac{10}{0{,}06}(1{,}5-0{,}34)} = 10^{193}$

La valeur très élevée de K induit le fait que la réaction est totale de gauche à droite.

1.13 On effectue le dosage d'une solution d'ions ferreux par le permanganate de potassium.

➪ Ecrire l'équation de la réaction chimique.

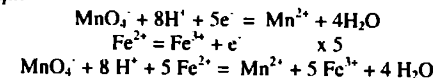
➪ Etablir que la réaction chimique est quantitative.

➪ Ecrire l'expression du volume à l'équivalence.

➪ Ecrire l'expression du potentiel rédox E selon le volume V de MnO_4^- versé.

Données : - $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\,0{,}77$ V - $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +\,1{,}5$ V
- Vol $Fe^{2+} = V_0$ - $[Fe^{2+}] = C_0$ - Vol équivalent $MnO_4^- = V$ - $[MnO_4^-] = C_1$

Equation réaction chimique



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \qquad \times 5$$
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} = Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

Etablissement réaction quantitative

Cela revient à écrire la constante d'équilibre

On a $E_1 = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \dfrac{0{,}06}{5}\log\dfrac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ noté (1)

On a $E_2 = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\log\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ noté (2)

La constante d'équilibre s'écrit $K = \dfrac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$

Le coefficient multiplicateur commun entre (1) et (2) est 10, on peut donc écrire :

$$5\,E_2 - 5\,E_1 = 5(E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})) + 0{,}06\log(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]})^5 - 0{,}06\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Ce qui donne avec $E_1 = E_2$

$$\Rightarrow 0{,}06\log K = 5(E^0_1 - E^0_2) \quad \Rightarrow K = 10^{\frac{5}{0{,}06}(E^0_1 - E^0_2)} = 10^{\frac{5}{0{,}06}(1{,}5-0{,}77)} = 10^{60{,}8}$$

La valeur très élevée de K induit le fait que la réaction est totale de gauche à droite.

Expression du volume d'équivalence

L'équation chimique donne la relation stœchiométriques : $nMnO_4^- = \frac{nFe^{2+}}{5}$ noté (3)

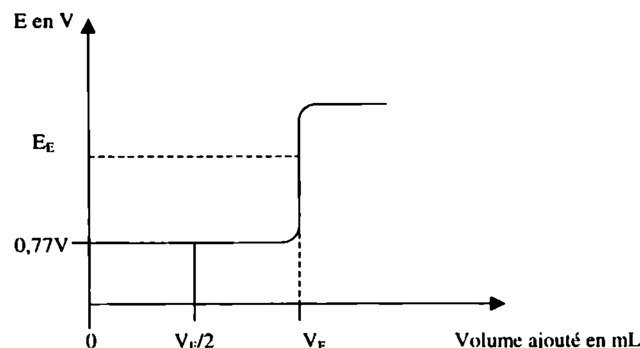
(3) $\Rightarrow$ à l'équivalence, on a $V_{équivalence} = \frac{[Fe^{2+}]VFe^{2+}}{5[MnO_4^-]} = \frac{C_0V_0}{5C_1}$

Expression du potentiel E en fonction du volume versé V de MnO_4^-

- $V = 0$ $\Rightarrow$ Fe^{3+} négligeable donc $E = +\,0{,}77$ V
- $0 < V < V_{équi}$ $\Rightarrow$ Présence de Fe^{2+} et Fe^{3+}

$$\Rightarrow E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\log\frac{5C_1V}{C_0V_0 - 5C_1V}$$

- $V = V_{équi}$ $\Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow E = \frac{E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})}{6} = \frac{0{,}77 + 5.1{,}5}{6} = 1{,}38$V
- $V = \frac{V_{équi}}{2}$ $\Rightarrow E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\,0{,}77$ V



En cas d'addition de permanganate en excès après l'équivalence, on note la formation de dioxyde de manganèse selon la réaction chimique suivante :



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 6H_2O = 5MnO_{2(s)} + 4H_3O^+$$

Chapitre II

ALCALINITE

L'alcalinité d'une eau peut être définie comme la capacité des milieux aqueux à réagir avec les ions H_3O^+. Elle est due à la présence des ions monohydrogénocarbonates HCO_3^-, carbonates CO_3^{2-} et hydroxydes OH^- et dans une moindre mesure aux ions orthophosphates PO_4^{3-} et silicates $HSiO_3^-$ ou encore aux espèces moléculaires des acides faibles. Elle est quantifiée par l'alcalinité composite notée A_P ou par le TA (titre alcalimétrique) et par l'alcalinité totale notée A_T ou par le TAC (titre alcalimétrique complet).

C'est un dosage acido-basique dont la solution dosante est l'acide chlorhydrique ou sulfurique utilisant successivement les indicateurs colorés suivants :

- Phénophtaléine pour A_P et TA (virage $8{,}1 < pH < 8{,}3$)
- Indicateur mixte ou hélianthine pour A_T et TAC (virage $4 < pH < 4{,}3$)

A partir des valeurs déterminées par le dosage, on calcule la teneur en ions alcalins de l'eau c'est-à-dire les concentrations des ions HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^-.

Cette méthode volumétrique est à déconseiller dans le cas de présence d'acides humiques ou fulviques et de fortes concentrations d'orthophosphate qui tamponnent les ions H_3O^+ dans les zones de virage des indicateurs. Des apports d'origine humaine (phosphates, ammoniaque ou matières organiques) ou industrielle (composés acides ou basiques) peuvent en augmenter la valeur. L'alcalinité d'une eau est étroitement liée à la valeur de sa dureté.

1. DEFINITIONS

1.1. Alcalinité composite –Titre alcalimétrique

L'alcalinité composite ou le titre alcalimétrique sont obtenus par titrage jusqu'au virage de la phénophtaléine à une valeur de pH d'environ 8,3 ce qui correspond à la totalité des OH^- et des CO_3^{2-} [1]. Ce phénomène est symbolisé par les équations chimiques suivantes :

Réactions globales	Réactions de neutralisation
• A_P	
$Ca(OH)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O$ $Mg(OH)_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + 2\,H_2O$	$OH^- + H_3O^+ = 2\,H_2O$
$2\,CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + Ca(HCO_3)_2$ $2\,MgCO_3 + 2\,HCl = MgCl_2 + Mg(HCO_3)_2$	$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$
• TA	
$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2O$ $Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2\,H_2O$	$OH^- + H_3O^+ = 2\,H_2O$
$2\,CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + Ca(HCO_3)_2$ $2\,MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + Mg(HCO_3)_2$	$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$

***Tableau 1** : Réactions chimiques principales lors du dosage des A_P et TA*

[1] A l'équivalence, ces ions sont entièrement dosés mais l'expression des A_P et TA comporte un facteur ½ en ce qui concerne les CO_3^{2-} en raison de l'unité utilisée.

Les réactions décrites ci-dessus se poursuivent jusqu'au virage de l'indicateur phénophtaléine (pH 8,3) pour s'arrêter aux formes $Ca(HCO_3)_2$ et $Mg(HCO_3)_2$. En conséquence, les paramètres A_P et TA mesurent la totalité des hydroxydes et la moitié des carbonates, soit :

$$A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \text{ en mEq.L}^{-1} \quad \text{et} \quad TA = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \text{ en °F ou mEq.L}^{-1}$$

1.2. Alcalinité totale – Titre alcalimétrique complet

L'alcalinité totale est obtenue par titrage jusqu'au virage de l'indicateur mixte (vert de bromocrésol – vert de méthyle) à une valeur de pH de 4,2 ce qui correspond à la totalité des ions concernés par ce dosage. En ce qui concerne le TAC, l'indicateur utilisé est l'hélianthine. Ce phénomène peut être symbolisé par les équations chimiques suivantes qui complètent celles transcrites dans le tableau 1 :

Réactions globales	Réactions de neutralisation
• A_P $Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,CO_2 + 2H_2O$ $Mg(HCO_3)_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + 2\,CO_2 + 2H_2O$	$HCO_3^- + H_3O^+ = CO_2 + 2\,H_2O$
• TAC $Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = Ca\,SO_4 + 2\,CO_2 + 2H_2O$ $Mg(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = Mg\,SO_4 + 2\,CO_2 + 2H_2O$	$HCO_3^- + H_3O^+ = CO_2 + 2\,H_2O$

***Tableau 2** : Réactions chimiques principales lors du dosage des A_T et TAC*

En conséquence, les paramètres A_T ou TAC mesurent la totalité des hydroxydes, des carbonates et des monohydrogénocarbonates, soient :

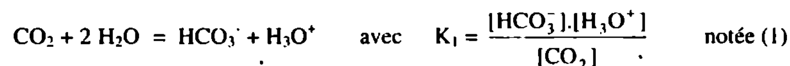
$$A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \qquad TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$ [2]

2. PRINCIPE

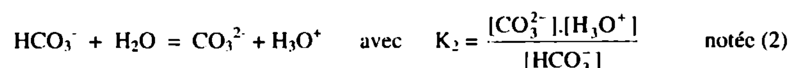
2.1. Domaine de prédominance

On considère comme état initial une eau contenant des ions OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-}. La coexistence de ces espèces chimiques quelque soit la valeur est de prime abord impossible. Il faut alors exprimer les concentrations (par simplification, on assimilera activité et concentration) de chaque espèce en fonction des autres et du pH.

Il est à noter que la présence des hydrogénocarbonate et carbonate s'explique par la dissolution du CO_2 dans l'eau et par l'ionisation du HCO_3^- ainsi formé suivant les réactions suivantes :



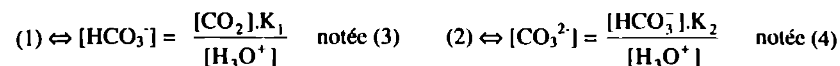
$$CO_2 + 2\,H_2O = HCO_3^- + H_3O^+ \quad \text{avec} \quad K_1 = \frac{[HCO_3^-].[H_3O^+]}{[CO_2]} \quad \text{notée (1)}$$



$$HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad \text{avec} \quad K_2 = \frac{[CO_3^{2-}].[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad \text{notée (2)}$$

Il est à noter que : $[CO_2]_{TOTAL} = [CO_2]_{DISSOUS} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

[2] Voir démonstration de ces expressions dans l'exercice 2.11 du présent chapitre



$$(1) \Leftrightarrow [HCO_3^-] = \frac{[CO_2].K_1}{[H_3O^+]} \quad \text{notée (3)} \qquad (2) \Leftrightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-].K_2}{[H_3O^+]} \quad \text{notée (4)}$$

En remplaçant l'expression du HCO_3^- dans (4), on obtient : $[CO_3^{2-}] = \frac{[CO_2].K_1K_2}{[H_3O^+]^2}$.

Le pourcentage respectif de chaque espèce chimique se détermine par le rapport de la concentration de l'espèce considérée sur le total des concentrations, soit : $[X] = \frac{100.[X]}{[X]+[Y]+[Z]}$

$$\%[CO_2] = \frac{100.[CO_2]}{[CO_2]_{TOTAL}} = \frac{100[CO_2]}{[CO_2]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]}$$

On divise numérateur et dénominateur par $[CO_2]$, on obtient :

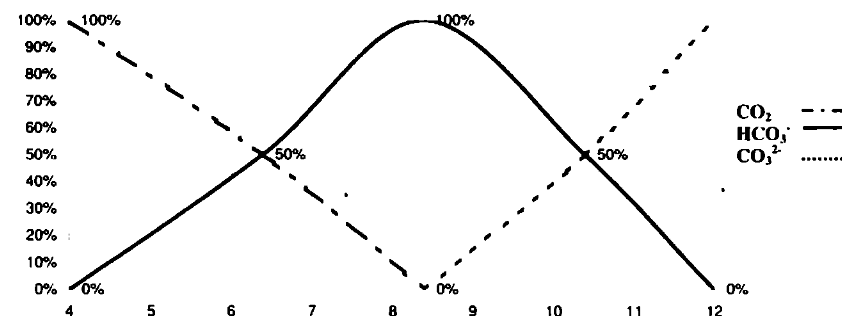
$$\%[CO_2] = \frac{100}{1+\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}+\frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2]}} = \frac{100}{1+\frac{K_1}{[H_3O^+]}+\frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2}}$$

Par la même démonstration, on obtient :

$$\%[HCO_3^-] = \frac{100}{\frac{[H_3O^+]}{K_1}+1+\frac{K_2}{[H_3O^+]}} \quad \text{et} \quad \%[CO_3^{2-}] = \frac{100}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2}+\frac{[H_3O^+]}{K_2}+1}$$

	pH = 4	pH = 6,4 (pK_1)	pH = 8,4	pH = 10,4 (pK_2)	pH = 12
$[CO_2]$	100 %	50 %	0 %	-	-
$[HCO_3^-]$	0 %	50 %	100 %	50 %	0 %
$[CO_3^{2-}]$	-	-	0 %	50 %	100 %

***Tableau 3** : Valeurs des $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ en fonction du pH*



Les formules et les courbes précédentes appellent plusieurs remarques importantes :

1. $[HCO_3^-]$ maximale pour pH = 8,4 soit pour $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$.
2. Si pH = pK_1, CO_2 total sous forme de CO_2 et d'HCO_3^- respectivement pour 50 % et 50 %.
3. Si pH = pK_2, CO_2 total sous forme de CO_2^{3-} et d'HCO_3^- respectivement pour 50 % et 50 %.
4. Pour pH < 5, le CO_2 total est à 100 % sous forme de CO_2 dissous.
5. Pour pH > 12, le CO_2 total est à 100 % sous forme de CO_3^{2-}.

En conséquence, lors du virage de la phénophtaléine à pH 8,2-8,4, on a bien dosé 100 % des OH^- et CO_3^{2-}. Les expressions des A_P et TA s'écrivent avec un coefficient de ½ affectant les CO_3^{2-} car ils sont exprimés en mmol.L^{-1} d'alcalinité ou en mEq de CO_3^{2-} par L [3].
Lors du virage du deuxième indicateur (indicateur mixte ou hélianthine) à pH 4,4, le dosage rend compte de la concentration des OH^-, des CO_3^{2-} et des HCO_3^- préexistants et ceux formés par la neutralisation des CO_3^{2-} [3].

3. METHODES D'ANALYSE

3.1. Méthode à l'acide sulfurique (NF T 90-036)

3.1.1. Domaine d'application - Réactifs

Il s'agit d'une méthode volumétrique qui consiste en la détermination du volume d'H_2SO_4 (HCl possible) nécessaire pour neutraliser du pH 8,3 à 4,3 l'alcalinité de l'eau à analyser. Le 1er volume d'équivalence correspond au TA (virage à pH 8,2) et le 2ème au TAC (virage à pH 4,3). La solution dosante utilisée est une solution d'acide sulfurique de concentration 0,04 N soit 0,02 mol.L^{-1}(si HCl, on a 0,04 N soit 0,04 mol.L^{-1} car monoacide donc N = M). Les indicateurs sont respectivement la phénophtaléine (TA) et l'hélianthine ou indicateur mixte (TAC).

3.1.2. Mode opératoire

Le tableau 4 résume le protocole à suivre pour mesurer l'alcalinité d'une solution quelconque. Il est à noter que dans le cas des eaux usées une filtration simple est recommandée pour permettre de mieux apprécier le virage des indicateurs. Si après addition de phénophtaléine, la prise d'essai reste incolore alors son pH est inférieur à 8,3 et l'alcalinité composite est nulle.

La pH-mètrie est recommandée si l'eau à analyser est colorée, riche en MES ou si TAC est inférieur à 0,2 mEq.L^{-1}.

Titre alcalimètrique	Titre alcalimètrique complet
→ Volume de prise d'essai de 100 mL noté V	→ Se réalise sur le même échantillon après le dosage du TA
→ Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine	→ Ajouter 2 à 3 gouttes d'hélianthine
→ Titrer avec la solution d'H_2SO_4 N/25 jusqu'au virage de rose à incolore	→ Titrer avec la solution d'H_2SO_4 N/25 jusqu'au virage de couleur jaune
→ Noter le volume V_1 d'H_2SO_4 versé	→ Noter le volume V_2 d'H_2SO_4versé

***Tableau 4** : Réalisation pratique de la mesure des TA et TAC*

[3] Voir exercice 2.11 du présent chapitre

3.1.3. Expression des résultats

Titre alcalimètrique	Titre alcalimètrique complet
$TA = \frac{[H_2SO_4]V_1 \times 1000}{V_0}$ en mEq.L^{-1}	$TAC = \frac{[H_2SO_4]V_2 \times 1000}{V_0}$ en mEq.L^{-1}

***Tableau 5** : Expression des TA et TAC*

A partir des valeurs des TA et TAC exprimés en °F de l'échantillon, on peut calculer les concentrations des espèces chimiques concernées par le dosage, en l'occurrence les ions hydroxyde, carbonate et monohydrogénocarbonate grâce au tableau 6.

	$[OH^-]$	$[CO_3^{2-}]$	$[HCO_3^-]$
TA = 0	0	0	TAC
$TA < \frac{TA}{2}$	0	2 TA	TAC- 2 TA
$TA = \frac{TAC}{2}$	0	2 TA	0
$TA > \frac{TAC}{2}$	2 TA - TAC	2(TAC – TA)	0
TA = TAC	TA	0	0

***Tableau 6** : Expression des espèces ioniques en fonction des valeurs des TA et TAC*

Pour utiliser ce tableau, il faut comparer les valeurs des TA et TAC exprimées en degré français afin de se situer dans un des cinq cas. Les valeurs des différentes espèces ioniques sont données par la ligne correspondante et l'unité est celle des TA et TAC soit en °F transformables en mg.L^{-1}. En l'occurrence, si TA = 5°F et TAC = 12°F, alors $[CO_3^{2-}]$ = 2TA = 10°F soit 60 mg.L^{-1} et $[HCO_3^-]$ = TAC – 2TA = 12 – 10 = 2°F soit 24,4 mg.L^{-1}.

3.2. Méthode à l'acide chlorhydrique (NF T ISO 9963-1)

3.2.1. Domaine d'application - Réactifs

Cette méthode est destinée à l'analyse de l'eau naturelle (ou traitée) et de l'eau résiduaire. Elle est utilisée pour des eaux ayant une concentration d'alcalinité maximum de 20 mmol.L^{-1}, au-delà de cette limite, il convient de prendre une portion d'essai plus faible. Il est à noter que la limite inférieure de dosage est de 0,4 mmol.L^{-1}.

La solution dosante utilisée est une solution d'acide chlorhydrique de concentration de 0,1 ou de 0,02 mol.L^{-1}. Les indicateurs colorés sont respectivement pour les A_P et A_T, la phénophtaléine et l'indicateur mixte. Le dosage doit se dérouler juste après le prélèvement pour éviter toute sous-évaluation en raison d'une nitrification toujours possible.

3.2.2- Mode opératoire

Le tableau 7 résume le protocole à suivre pour mesurer l'alcalinité d'une solution quelconque. Les remarques du paragraphe 3.1.2. concernant les TA et TAC sont évidemment applicables en ce qui concerne les A_P et A_T.

Alcalinité composite (A_P)	Alcalinité totale (A_T)
➔ Volume de prise d'essai de 100 mL noté V_0	➔ Se réalise sur le même échantillon après le dosage d'A_P
➔ Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine	➔ Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur mixte
➔ Titrer avec la solution d'HCl 0,1 ou 0,02 M jusqu'au virage de rose à incolore	➔ Titrer avec la solution d'HCl 0,1 ou 0,02 M jusqu'au virage de couleur vert-bleu gris
➔ Noter le volume V_1 d'HCl versé	➔ Noter le volume V_2 d'HCl versé

Tableau 7 : Réalisation pratique de la mesure des Ap et A_T

3.2.3. Expression des résultats

Alcalinité composite (A_P)	Alcalinité totale (A_T)
$A_P = \frac{[HCl]V_1 \times 1000}{V_0}$ en mmol.L^{-1}	$A_T = \frac{[HCl]V_2 \times 1000}{V_0}$ en mmol.L^{-1}

Tableau 8 : Expression des Ap et A_T

D'autres unités peuvent être utilisées pour exprimer l'alcalinité d'une eau. Ces unités, répertoriées dans le tableau 9, sont d'une grande utilité dans le domaine de l'analyse et du traitement de l'eau en particulier les degrés français.

Autre unité	Facteur de conversion
mmol.L^{-1} de $CaCO_3$	0,5
mg.L^{-1} de $CaCO_3$	50
mg.L^{-1} d'HCO_3^-	61
°F (degré français)	5

Tableau 9 : Unités d'expression de l'alcalinité

A partir des valeurs des A_P et A_T de l'échantillon, on peut calculer les concentrations des espèces chimiques concernées par le dosage, en l'occurrence les ions hydroxyde, carbonate et monohydrogénocarbonate grâce au tableau 9. Les expressions sont les mêmes mais pour éviter toute erreur, il est conseillé d'exprimer les A_P et A_T en °F.

4. TRINOME HOMME/EAUX/ESPECES CARBONATEES

4.1. Origine des espèces carbonatées

Leur origine est commune et est à rechercher dans la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau selon l'équation suivante : $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$.
Au contact de certaines roches calcaires, les processus chimiques se déroulent :



$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \quad \text{et} \quad HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

Ces espèces constituent le système carbonate qui s'articule entre HCO_3^-, CO_3^{2-}, Ca^{2+} et Mg^{2+} et met en jeu les eaux naturelles, l'atmosphère, des sols et roches spécifiques.

Il faut noter que l'origine du CO_2 dans les eaux naturelles dépend de la localisation de celle-ci selon le tableau 10.

Eaux superficielles	- CO_2 atmosphérique
Eaux souterraines	- CO_2 issu du métamorphisme des formations carbonatées - CO_2 biogénique issu de l'activité biologique de la faune et de la flore du sol

Tableau 10 : Origine du CO_2 dans les eaux naturelles

4.2. Importance des espèces carbonatées

Le système carbonate intervient dans l'équilibre calco-carbonique. Sa maîtrise permet une protection contre la corrosion ou l'entartrage des ouvrages et du réseau.

L'espèce HCO_3^- définit un système tampon essentiel pour les milieux aquatiques et pour les organismes. En l'occurrence, le monohydrogénocarbonate permet de limiter et d'écrêter les variations brutales de pH dues à la photosynthèse. En cas de trop faibles concentrations d'HCO_3^-, les valeurs d'acidité peuvent entraîner la mort de certaines espèces sensibles.

Cet anion permet le maintien du pH de l'organisme humain dans une fourchette de 7,35 à 7,4 ce qui est essentiel pour sa survie. L'équation d'Henderson-Hasselbach en donne l'expression, à savoir : $pH = pK_a + \log\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$ avec pKa = 6,1, $[HCO_3^-]$ = 24 mmol.L^{-1} et $[CO_2]$ = 1,2 mmol.L^{-1}. Le bicarbonate représente environ 50 % du pouvoir tampon total du sang. Il faut savoir que la pression partielle de dioxyde de carbone et donc sa concentration est régulée par la respiration et que le système rénal contrôle celle d'HCO_3^-. On a affaire à un système ouvert à condition que l'appareil respiratoire élimine la totalité du CO_2 produit par le métabolisme soit entre 15000 et 20000 mmol.j^{-1}.

De plus, le bicarbonate assure en partie le transport du CO_2 dans le sang. En effet, le dioxyde de carbone dissous diffuse dans les hématies où sous l'action de l'anhydrase carbonique la réaction suivante a lieu : $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$. Ensuite, l'acide carbonique ainsi formé s'ionise pour donner HCO_3^- qui est échangé contre un anion chlorure pour passer vers le compartiment plasmatique : c'est l'effet Hamburger-Shift. En conclusion, le CO_2 sous forme d'HCO_3^- se répartit à hauteur de 60 % dans le plasma et d'environ 25 à 30 % dans les érythrocytes.

EXERCICES

2.1 Etablir l'expression littérale (en utilisant les normalités) des TA et TAC conformément à la norme soit avec comme solution dosante l'acide sulfurique de concentration N/25 et avec un volume de prise d'essai de 100 mL.

On peut écrire que nombre équivalents alcalinité essai = nombre équivalents acide versé (1)

(1) ⇔ $TA.V_{PE} = N_{H2SO4}.V_{BURETTE}$ donc $TA = \frac{N_{H2SO4}}{V_{PE}} V_{BURETTE}$ en Eq

En remplaçant par les valeurs, on a $TA = \frac{0{,}04}{100} V_{BURETTE} = 4.10^{-4}\, V_{BURETTE}$ en Eq

On a donc $TA = 0{,}4\, V_{BURETTE}$ en mEq soit $TA = 2\, V_{BURETTE}$ en °F (1°F = 1/5 mEq)

Pour le TAC et on trouve la même expression, soit $TAC = 2\, V_{BURETTE}$ en °F

2.2 Etablir l'expression littérale des A_P et A_T conformément à la norme soit avec comme solution dosante l'acide chlorhydrique (V_1 ; V_2 chutes de burette) et avec un volume de prise d'essai noté V_0.

En ce qui concerne l'alcalinité totale, on a à l'équivalence : n alcalinité essai = n H_3O^+ versé (1)

(1) $\Leftrightarrow [A_T].V_{PE} = [HCl].V_{BURETTE}$ ce qui équivaut à $A_T = \frac{[HCl]V_{HCl}}{V_{HCl}}$ en $mol.L^{-1}$

On peut écrire : $A_p = \frac{[HCl]V_1\,x1000}{V_0}$ en $mmol.L^{-1}$ et $A_T = \frac{[HCl]V_2\,x1000}{V_0}$ en $mmol.L^{-1}$

2.3 Démontrer les différentes unités d'expression de l'alcalinité portées dans le tableau suivant :

Autre unité	Facteur de conversion
$mmol.L^{-1}$ de $CaCO_3$	0,5
$mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$	50
$mg.L^{-1}$ d'HCO_3^-	61
°F (degré français)	5

L'alcalinité d'une eau est définie comme la capacité des milieux aqueux à réagir avec les ions H_3O^+ soit en $mmol.L^{-1}$ d'H_3O^+ ce qui correspond à un $mEq.L^{-1}$.

Cas du $CaCO_3$ $\Rightarrow$ on a $CO_3^{2-} + 2\,H^+ = CO_2 + H_2O \Rightarrow n\,CO_3^{2-} = ½\,n\,H^+$

Par conséquence, on a A_P en $mmol.L^{-1}$ de $CaCO_3$ = 0,5 A_P en $mmol.L^{-1}$

De plus, $MMCaCO_3 = 100\ g.mol^{-1}$, donc : A_P en mgL^{-1} de $CaCO_3$ = 50 A_P en $mmol.L^{-1}$

Cas du °F $\Rightarrow$ On a 1°F = 1/5 mEq donc 1 mEq = 5 °F, donc : A_P en °F = 5 A_P en $mmol.L^{-1}$

Cas du HCO_3 $\Rightarrow$ $MMHCO_3^- = 61 g.mol^{-1}$ avec $nHCO_3^- = nH^+$, donc :
A_P en $mg.L^{-1}$ HCO_3^- = 61 A_P en $mmol.L^{-1}$

2.4 A partir des expressions littérales des A_P et A_T et en considérant les concentrations d'acide chlorhydrique égales à 0,1 et 0,02 $mol.L^{-1}$:

➪ Simplifier les expressions des A_P et A_T et donner les limites de dosage.

Si [HCl] = 0,1 mol.L^{-1}

$$A_p = \frac{[HCl]V_1\,x1000}{V_0} = \frac{0{,}1.1000}{100}V_{BURETTE} = V_{BURETTE} \text{ en mmol.L}^{-1} = 5\,V_{BURETTE} \text{ en °F}$$

Les limites de dosage sont de 1 à 25 $mmol.L^{-1}$ soit 5 à 125 °F pour des chutes de burette respectives de 1 à 25 mL.

Si [HCl] = 0,02 mol.L^{-1}

$$A_p = \frac{[HCl]V_1\,x1000}{V_0} = \frac{0{,}02.1000}{100}V_{BURETTE} = 0{,}2\,V_{BURETTE} \text{ en mmol.L}^{-1} = V_{BURETTE} \text{ en °F}$$

Les limites de dosage sont de 0,2 à 5 $mmol.L^{-1}$ soit 1 à 25 °F pour des chutes de burette respectives de 1 à 25 mL.

2.5 On dose les TA et TAC avec H_2SO_4 N/100 sur un échantillon de 100mL. On obtient respectivement les chutes de burette de 5 et 13 mL pour les TA et TAC.

➪ Comment préparer 750 mL d'acide à N/100 à partir de la solution commerciale ?
➪ Etablir l'expression littérale des TA et TAC.
➪ En déduire l'intérêt d'utiliser un acide de concentration N/100.
➪ Calculer les valeurs des TA et TAC.

Données : Densité H_2SO_4 = 1,78 MM H_2SO_4 = 98 Pureté = 0,83

Préparation acide : n $H_2SO_4 = \frac{\text{densité.pureté}}{\text{masse molaire}} = \frac{1780.0{,}83}{98} = 15{,}07\ mol.L^{-1} = 30{,}15$ N

Donc, il faut $\frac{1000}{30{,}15}.0{,}01.0{,}75 = 0{,}2487$ mL (Dilution H_2SO_4 au 1/10 pour réaliser le pipetage)

Expression TA et TAC-Calculs

$TA.V_{PE} = N_{H2SO4}.V_{BURETTE}$ donc $TA = \frac{N_{H2SO4}}{V_{PE}}V_{BURETTE}$ en Eq

En remplaçant par les valeurs, on a $TA = \frac{0{,}01}{100}V_{BURETTE} = 10^{-4}\,V_{BURETTE}$ en Eq

On a donc TA = 0,1 $V_{BURETTE}$ en mEq soit TA = 0,5 $V_{BURETTE}$ en °F (1°F = 1/5 mEq)

On a donc une lecture "semi-directe" de l'alcalinité en divisant par 2 la chute de burette lue.
Le calcul donne TA = 2,5 °F et TAC = 6,5 °F

2.6 Le tableau 6 donne les expressions des espèces ioniques OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction des valeurs des TA et TAC.

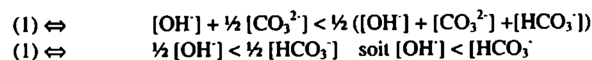
➪ Démontrer les différentes formules du tableau en considérant tous les cas répertoriés en les appliquant aux A_P et A_T.

Les expressions des A_P et A_T sont : $A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ et $A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

1er Cas : $A_P = 0$

On a $[OH^-] = [CO_3^{2-}] = 0$ (seule solution de $A_P = 0$) donc $[HCO_3^-] = A_T$

2ème Cas : $A_P < \frac{A_T}{2}$ *(1)*


(1) ⇔ $[OH^-] + ½\,[CO_3^{2-}] < ½\,([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$
(1) ⇔ $½\,[OH^-] < ½\,[HCO_3^-]$ soit $[OH^-] < [HCO_3^-$

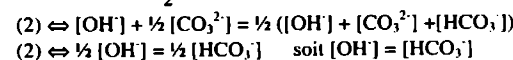
Ces deux espèces chimiques ne peuvent pas coexister en solution car elles interagissent selon la réaction acido-basique suivante : $OH^- + HCO_3^- = H_2O + CO_3^{2-}$

Dans le cas, on a $[OH^-] < [HCO_3^-]$ donc tous les OH^- seront consommés par les HCO_3^- en excès. En conséquence, on a $[OH^-] = 0$

Les expressions des A_P et A_T deviennent alors :

$$A_P = \frac{1}{2}\,[CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2A_P$$
$$A_T = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 2A_P + [HCO_3^-] \Rightarrow [HCO_3^-] = A_T - 2A_P$$

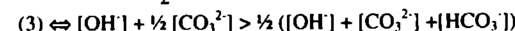
3ème Cas : $A_P = \frac{A_T}{2}$ (2)


(2) ⇔ $[OH^-] + ½\,[CO_3^{2-}] = ½\,([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$
(2) ⇔ $½\,[OH^-] = ½\,[HCO_3^-]$ soit $[OH^-] = [HCO_3^-]$

Selon l'équation chimique (voir 2ème cas) la seule solution à cette équation est : $[OH^-] = [HCO_3^-] = 0$

Les expressions des A_P et A_T deviennent : $A_P = \frac{1}{2}\,[CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2A_P$ et $A_T = [CO_3^{2-}]$

4ème Cas : $A_P > \frac{A_T}{2}$ (3)


(3) ⇔ $[OH^-] + ½\,[CO_3^{2-}] > ½\,([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$


(3) ⇔ $½\,[OH^-] > ½\,[HCO_3^-]$ soit $[OH^-] > [HCO_3^-]$

Avec $OH^- + HCO_3^- = H_2O + CO_3^{2-}$ donc tous les HCO_3^- seront consommés par les OH^- en excès.
On a donc $[HCO_3^-] = 0$

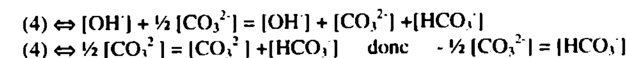
Les expressions des A_P et A_T deviennent alors :

$A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}\,[CO_3^{2-}]$ et $A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$

Avec $A_T - Ap = \frac{1}{2}\,[CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2\,(A_T - Ap)$

$$Ap = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] = [OH^-] + A_T - Ap \Rightarrow [OH^-] = 2\,A_P - A_T$$

5ème Cas : $A_P = A_T$ (4)


(4) ⇔ $[OH^-] + ½\,[CO_3^{2-}] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$
(4) ⇔ $½\,[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ donc $-½\,[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$

Cette égalité est impossible donc la seule solution est : $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 0$
Les expressions des A_P et A_T deviennent alors : $A_P = [OH^-]$ et $A_T = [OH^-]$

2.7 L'eau de source Laqueuille présente une concentration en hydrogénocarbonate de 44 $mg.L^{-1}$ et un pH de 7,7.

➪ Donner l'alcalinité composite et totale de cette eau.
➪ Donner la concentration en monohydrogénocarbonate en $mEq.L^{-1}$, en °F et en $mg.L^{-1}$ de CaO et de $CaCO_3$.

On a pH = 7,7 donc $A_P = 0$ donc $[OH^-] = [CO_3^{2-}] = 0$ et $A_T = [HCO_3^-]$

En conséquence, on a $[HCO_3^-] = 44\ mg.L^{-1} = 3{,}6\ °F = 36\ mg.L^{-1}$ en $CaCO_3$ = 20,16 $mg.L^{-1}$ en CaO

En effet, 1°F CaO = 5,6 $mg.L^{-1}$ et 1°F $CaCO_3$ = 10 $mg.L^{-1}$

2.8 On désire mesurer l'alcalinité d'un échantillon d'eau avec une solution dosante d'HCl de concentration 0,02 M. On obtient des volumes de chute de burette de 12 et 20 mL respectivement pour A_P et A_T et pour un volume de prise d'essai de 100 mL.

➪ Préparer 500 mL d'HCl 0,02 M à partir d'une solution de concentration molaire ?
➪ Calculer les A_T et A_P de l'échantillon en $mmol.L^{-1}$ d'alcalinité titrable et en °F.
➪ Calculer les concentrations des espèces HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^- en $mg.L^{-1}$

Préparation acide : On prélève 1000.0,02.0,5 = 10 mL

Calcul des A_T et A_P

On a $A_p = \frac{[HCl]V_1\,x1000}{V_0} = \frac{0{,}02.12.1000}{100} = 2{,}4\ mmol.L^{-1}$ soit 12 °F

On a $A_T = \frac{[HCl]V_2\,x1000}{V_0} = \frac{0{,}02.20.1000}{100} = 4\ mmol.L^{-1}$ soit 20 °F

De plus, en écrivant les relations en normalités, on a :

$A_P.V_{PE} = N_{HCl}.V_{BURETTE}$ donc $A_P = \frac{N_{HCl}}{V_{PE}}V_{BURETTE}$ en Eq soit $A_P = \frac{0{,}02}{100}V_{BURETTE}$

Soit $A_P = 2.10^{-4}V_{BURETTE}$ en $Eq.L^{-1}$ = 0,2 $V_{BURETTE}$ en $mEq.L^{-1} \Rightarrow A_P = V_{BURETTE}$ en °F
La même démonstration peut être faite pour A_T. On a une lecture directe.

Calcul des concentrations HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^- en $mg.L^{-1}$

On a $A_P > \frac{A_T}{2}$ donc selon l'exercice 2.5 on a $[CO_3^{2-}] = 2\,(A_T - Ap)$; $[HCO_3^-] = 0$ et $[OH^-] = 2\,A_P - A_T$

$[CO_3^{2-}] = 2\,(A_T - Ap) = 2\,(4 - 2{,}4) = 3{,}2\ mmol.L^{-1}$ exprimées en alcalinité ce qui correspond à 1,6 $mmol.L^{-1}$ exprimées en CO_3^{2-} (car CO_3^{2-} ion dibasique est capable de capter 2 H_3O^+) soit (1,6.60) = 96 $mg.L^{-1}$ ($MM_{carbonate} = 60\ g.mol^{-1}$)

$[OH^-] = 2\,A_P - A_T = 4{,}8 - 4 = 0{,}8\ mmol.L^{-1}$ soit 13,6 $mg.L^{-1}$

Le calcul est possible en °F. Il donne :
$[CO_3^{2-}] = 2\,(A_T - Ap) = 2\,(20 - 12) = 16\ °F = 96\ mg.L^{-1}$ ($1°F_{CO_3^{2-}} = 6\ mg.L^{-1}$)
$[OH^-] = 2\,A_P - A_T = 24 - 20 = 4\ °F = 13{,}6\ mg.L^{-1}$ ($1°F_{OH^-} = 3{,}4\ mg.L^{-1}$)

2.9 Après analyse des A_P et A_T, on obtient les résultats suivants :

- $[HCO_3^-]$ = 5 mEq.L^{-1} - $[OH^-] = 0$ - $[CO_3^{2-}]$ = 20 mg.L^{-1}

⇨ Calculer les A_T et A_P en ° F.

⇨ Donner alors le pH de la solution. Expliquer la valeur de OH^- = O.

Calcul des A_T et A_P

On a $[HCO_3^-]$ = 5 mEq.L^{-1} = 25 °F = 5.10^{-3} mol.L^{-1}
$[CO_3^{2-}]$ = 20 mg.L^{-1} = 3,33 °F = 3,3.10^{-4} mol.L^{-1} $[OH^-] = 0$

$$A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] = \frac{3{,}33}{2} = 1{,}67\ °F \qquad A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 28{,}3\ °F$$

Calcul du pH

On a $$pH = pKa + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 6{,}4 + \log\frac{[3{,}3.10^{-4}]}{[5.10^{-3}]} = 5{,}22 \Rightarrow [H_3O^+] = 6.10^{-6}\ mol.L^{-1}$$

En conséquence, on a $$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{6.10^{-6}} = 1{,}6.10^{-8} \approx 0$$

2.10 L'analyse d'un échantillon d'eau naturelle donne les résultats suivants :

- $[HCO_3^-]$ = 0 - $[OH^-]$ = 1,2 mmol.L^{-1} - $[CO_3^{2-}]$ = 20 mg.L^{-1}

⇨ Calculer les A_P, A_T, TA et TAC en °F ou en mmol.L^{-1} en utilisant l'unité la mieux adaptée.

Calcul des A_P et A_T

$$A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \quad \text{avec } [CO_3^{2-}] = 20\ mg.L^{-1} = 0{,}333\ mmol.L^{-1}$$

Mais attention dans l'expression de A_P, la concentration du carbonate s'exprime en mmol.L^{-1} d'alcalinité. Or, le carbonate capte deux protons, il faut donc multiplier par 2 la concentration molaire en carbonate pour obtenir le résultat en mmol.L^{-1} d'alcalinité, soit ici (0,333.2) = 0,666

On a A_P = 1,2 + ½(0,666) = 1,53 mmol.L^{-1} et A_T = 1,2 + 0,666 = 1,86 mmol.L^{-1}
Soit A_P = 7,65 °F et A_T = 9,3 °F

Calcul des TA et TAC

$$TA = A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \qquad \text{et} \qquad TAC = A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Les concentrations portées dans les expressions précédentes doivent être exprimées en °F.
On a $[CO_3^{2-}]$ = 20 mg.L^{-1} = 3,33 °F et $[OH^-]$ = 1,2 mmol.L^{-1} = 6 °F

Dès lors, on a TA = 6 + ½(3,33) = 7,65 °F et TAC = 9,3 °F

Les deux expressions sont équivalentes (mais attention aux unités utilisées).

2.11 Etablir les expressions des TA et TAC soit :

$$TA = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \quad \text{et} \quad TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Données : - V_{PE} = 100 mL - H_2SO_4 à N/25

Cas du TA

On a les réactions suivantes : $OH^- + H_3O^+ = 2\ H_2O$ et $CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$

A l'équivalence, on a $n\ H_3O^+ = n\ OH^- + n\ CO_3^{2-}$ (1)
(1) ⇒ $[H_3O^+].V_{BURETTE} = ([OH^-] + [CO_3^{2-}]).\ V_P$

avec $[H_3O^+]$ = 0,02 mol.L^{-1} car $N_{H2SO4} = 2M_{H2SO4}$ et N/25 = 0,04 ⇒ M = 0,02

$$(1) \Rightarrow ([OH^-] + [CO_3^{2-}]) = \frac{0{,}02}{0{,}1}.V_{BURETTE} = 0{,}2.V_{BURETTE} \text{ en mol.L}^{-1}$$

Pour passer en mmol.L^{-1}, on multiplie par 1000 des deux côtés de l'égalité, on obtient :

$$(1) \Rightarrow ([OH^-] + [CO_3^{2-}]) = 0{,}2.V_{BURETTE} = \frac{1}{5}\ V_{BURETTE} \text{ en mmol.L}^{-1}$$

$$(1) \Rightarrow 5\ [OH^-] + 5\ [CO_3^{2-}] = V_{BURETTE} \text{ en mmol.L}^{-1}$$

- $[OH^-]$ en mmol.L^{-1} = $[OH^-]$ en mEq.L^{-1} = $\frac{1}{5}$ °F_{OH} donc 5 $[OH^-]_{mmol.L^{-1}}$ = $[OH^-]$ en °F
- $[CO_3^{2-}]$ en mmol.L^{-1} = $\frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ en mEq.L^{-1} donc 5 $[CO_3^{2-}]_{mmol.L^{-1}}$ = $\frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ en °F

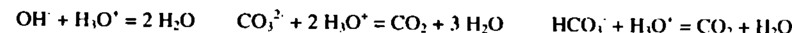
Donc $$TA = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \text{ en °F}$$

Cas du TAC

On a les réactions suivantes :

$$OH^- + H_3O^+ = 2\ H_2O \qquad CO_3^{2-} + 2\ H_3O^+ = CO_2 + 3\ H_2O \qquad HCO_3^- + H_3O^+ = CO_2 + H_2O$$

En effet, la deuxième équation correspond au dosage des carbonate qui nécessite de neutraliser les CO_3^{2-} préexistants (voir TA) mais aussi les HCO_3^- alors formés. L'équivalence est alors obtenue avec n H_3O^+ = 2 n CO_3^{2-}, on a donc :


A l'équivalence, $n\ H_3O^+ = n\ OH^- + 2\ n\ CO_3^{2-} + n\ HCO_3^-$ (2)

(2) ⇒ $[H_3O^+].V_{BURETTE} = ([OH^-] + 2\ [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]).\ V_{PE}$

$$(2) \Rightarrow [OH^-] + 2\ [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = \frac{0{,}02}{0{,}1}.V_{BURETTE} = 0{,}2\ .V_{BURETTE} = \frac{1}{5}.V_{BURETTE} \text{ en mol.L}^{-1}$$

$$(2) \Rightarrow 5\ [OH^-] + 10\ [CO_3^{2-}] + 5\ [HCO_3^-] = V_{BURETTE} \text{ en mmol.L}^{-1}$$

• $[OH^-]$ en mmol.L^{-1} = $[OH^-]$ en mEq.L^{-1} = $\frac{1}{5}$ °F$_{OH}$ donc 5 $[OH^-]_{mmol.L^{-1}}$ = $[OH^-]$ en °F

• $[CO_3^{2-}]$ en mmol.L^{-1} = $\frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ en mEq.L^{-1} donc 10 $[CO_3^{2-}]_{mmol.L^{-1}}$ = $[CO_3^{2-}]$ en °F

• $[HCO_3^-]$ en mmol.L^{-1} = $[HCO_3^-]$ en mEq.L^{-1} donc 5 $[HCO_3^-]_{mmol.L^{-1}}$ = $[HCO_3^-]$ en °F

Donc TAC = $[OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ en °F

2.12 Une eau naturelle de pH égal à 7,3 sert à remplir une piscine. Par contact avec l'atmosphère, cette eau dissout du dioxyde de carbone ce qui a pour effet d'abaisser son pH.

Le dioxyde de carbone et ses espèces dérivées participent aux deux couples acide-base suivants :



$(CO_2, H_2O) / HCO_3^-$ avec $pK_{a1} = 6{,}4$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} avec $pK_{a2} = 10{,}3$

➪ Ecrire les équations des réactions mises en jeu lors de la dissolution du CO_2.

➪ Donner l'expression et la valeur de leurs constantes d'équilibre.

En raison de la présence permanente de CO_2 dans l'atmosphère, sa concentration molaire notée C sous forme dissoute reste constamment égale à $9{,}9.10^{-6}$ mol.L^{-1}. Lors de la dissolution du dioxyde de carbone, on ne tient compte que de la réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée.

➪ Etablir une relation liant $[H_3O^+]$, K_{a1} et $[CO_2]$.

➪ En déduire la valeur du pH de cette eau.

Afin de relever le pH de cette eau à une valeur de 7,3, on décide d'y ajouter des ions carbonate (CO_3^{2-}).

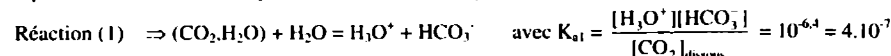
➪ Etablir l'équation de la réaction mise en jeu. Calculer la constante de réaction K_r.

La concentration molaire en CO_2 dissous est toujours égale à $9{,}9.10^{-6}$ mol.L^{-1}.

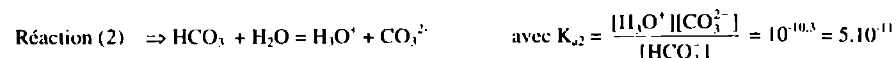
➪ Justifier le fait que l'addition d'ions CO_3^{2-} permet de relever le pH.

Extraits épreuve physique-chimie BTS Métiers de l'eau 2011

Equations de réactions – Expressions constantes d'équilibre



Réaction (1) ⇒ $(CO_2,H_2O) + H_2O = H_3O^+ + HCO_3^-$ avec $K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}} = 10^{-6,4} = 4.10^{-7}$



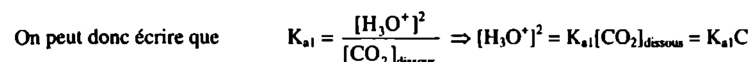
Réaction (2) ⇒ $HCO_3^- + H_2O = H_3O^+ + CO_3^{2-}$ avec $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3} = 5.10^{-11}$

Relation entre $[H_3O^+]$, K_{a1} et $[CO_2]$



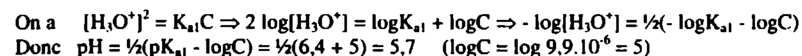
On a $K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}}$ avec électroneutralité ⇒ $[H_3O^+] = [HCO_3^-] + [OH^-]$

Etant donné le pH de l'eau, on a $[OH^-] << [H_3O^+]$ donc $[H_3O^+] = [HCO_3^-]$



On peut donc écrire que $K_{a1} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CO_2]_{dissous}}$ ⇒ $[H_3O^+]^2 = K_{a1}[CO_2]_{dissous} = K_{a1}C$

Calcul du pH de l'eau



On a $[H_3O^+]^2 = K_{a1}C \Rightarrow 2\log[H_3O^+] = \log K_{a1} + \log C \Rightarrow -\log[H_3O^+] = ½(-\log K_{a1} - \log C)$

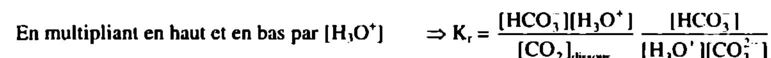
Donc $pH = ½(pK_{a1} - \log C) = ½(6{,}4 + 5) = 5{,}7$ ($\log C = \log 9{,}9.10^{-6} = 5$)

Equation réaction addition CO_3^{2-} - Calcul de K_r

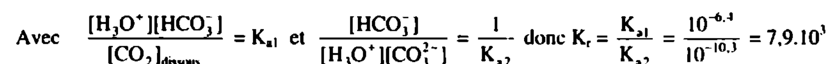
Le CO_2 est l'acide le plus fort et CO_3^{2-} est la base la plus forte donc l'équation mise en jeu s'écrit :



$(CO_2,H_2O) + CO_3^{2-} = 2HCO_3^-$ avec $K_r = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_2]_{dissous}[CO_3^{2-}]}$



En multipliant en haut et en bas par $[H_3O^+]$ ⇒ $K_r = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]_{dissous}} \frac{[HCO_3^-]}{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}$



Avec $\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}} = K_{a1}$ et $\frac{[HCO_3^-]}{[H_3O^+][CO_3^{2-}]} = \frac{1}{K_{a2}}$ donc $K_r = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-10,3}} = 7{,}9.10^3$

Explications du relèvement du pH



$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_{dissous}}$ avec $[CO_2]$ constante et $[HCO_3^-]$ augmente selon $(CO_2,H_2O) + CO_3^{2-} = 2HCO_3^-$

Or, la valeur de K_{a1} est constante. En conséquence, $[H_3O^+]$ baisse donc le pH augmente

---

2.13 On étudie une solution d'hydrogénocarbonate de calcium pour laquelle la réaction prépondérante correspond à l'équilibre : $2\,HCO_3^- = CO_3^{2-} + CO_2.H_2O$.

Le dioxyde de carbone et ses espèces dérivées participent aux deux couples acide-base suivants :



$(CO_2, H_2O) / HCO_3^-$ avec $pKa_1 = 6{,}4$ et HCO_3^- / CO_3^{2-} avec $pKa_2 = 10{,}3$

➪ Donner, en fonction des concentrations des espèces, les expressions de Ka_1 et Ka_2.

➪ Montrer que la concentration en H_3O^+ dans une solution d'hydrogénocarbonate de calcium s'exprime en fonction du produit Ka_1Ka_2.

➪ Calculer le pH de la solution.

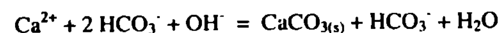
On dose le TAC d'une eau dont le pH est de 8,3. La concentration en H_3O^+ de l'acide utilisé est de 0,02 mol.L^{-1} et le volume d'essai est de 50 mL.
Le volume d'équivalence est de 17,5 mL.

➪ Tracer le diagramme de prédominance des espèces et montrer qu'à ce pH son alcalinité est due principalement aux ions HCO_3^-.

➪ Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre et montrer que la réaction est bien totale.

➪ Déterminer en degrés français le TAC de l'eau utilisée.

On réalise la précipitation du carbonate de calcium par de la soude selon :



$$Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- + OH^- = CaCO_{3(s)} + HCO_3^- + H_2O$$

On veut diminuer la concentration d'HCO_3^- d'une eau de $7{,}0.10^{-3}$ à $4{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Le débit d'eau à traiter est 250 m^3.h^{-1}. En fin de traitement, la concentration résiduelle en Ca^{2+} est de 5.10^{-4} mol.L^{-1}.
On suppose que $[CO_3^{2-}]$ est négligeable devant $[HCO_3^-]$.

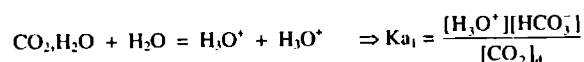
➪ Calculer pour 1 L de solution la quantité d'HCO_3^- à précipiter et la masse m_1 de précipité de calcium obtenu.

➪ Vérifier que la masse de $CaCO_3$ obtenue après une journée de traitement est m_2 égale à 900 kg.

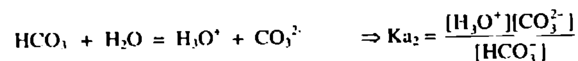
➪ Déterminer, à l'aide du $K_{S(CaCO_3)}$, la concentration résiduelle en CO_3^{2-} après traitement et la comparer à la valeur finale en HCO_3^-.

Donnée : - $K_{S(CaCO_3)} = 5.10^{-9}$
Epreuve physique-chimie BTS Métiers de l'eau 2006 (partiel)

Expressions des Ka_1 et Ka_2



$$CO_2{,}H_2O + H_2O = H_3O^+ + H_3O^+ \quad \Rightarrow Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_d}$$



$$HCO_3^- + H_2O = H_3O^+ + CO_3^{2-} \quad \Rightarrow Ka_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Expression de la concentration d'HCO_3^- - Calcul du pH

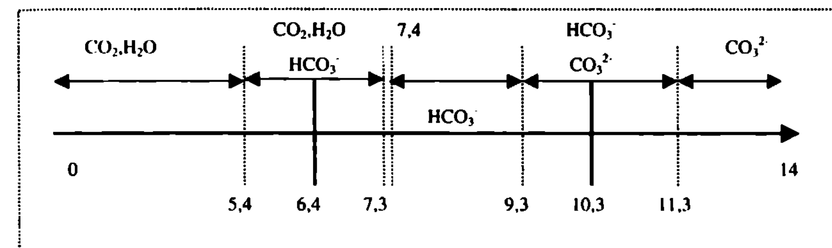
On a $Ka_1Ka_2 = \dfrac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]_d}\cdot\dfrac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \dfrac{[H_3O^+]^2[HCO_3^-]}{[CO_2]_d}$ notée (1)

A l'équilibre, la réaction prépondérante est : $2\,HCO_3^- = CO_3^{2-} + CO_2{,}H_2O$ donc $[CO_3^{2-}] = [CO_2]$

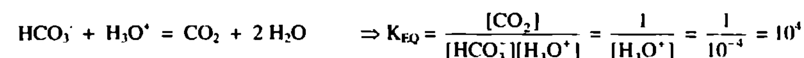
(1) $\Rightarrow$ $Ka_1Ka_2 = [H_3O^+]^2$ alors $[H_3O^+] = \sqrt{Ka_1Ka_2} = \sqrt{10^{-16{,}7}}$ donc pH = 8,35

$\log[H_3O^+] = \frac{1}{2}\log Ka_1Ka_2 = \frac{1}{2}(\log Ka_1 + \log Ka_2) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = \frac{1}{2}(6{,}4 + 10{,}3) = 8{,}35$

Diagramme de prépondérance



Equation bilan – Constante d'équilibre



$$HCO_3^- + H_3O^+ = CO_2 + 2\,H_2O \quad \Rightarrow K_{EQ} = \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-][H_3O^+]} = \frac{1}{[H_3O^+]} = \frac{1}{10^{-4}} = 10^4$$

La valeur de cette constante est importante. La réaction est totale.

Détermination du TAC

On a $nHCO_3 = nH_3O^+$ $\Rightarrow TAC = \dfrac{[H_3O^+]V_{H_3O^+}}{Vol_{PE}} = \dfrac{0{,}02.17{,}5}{50} = 7.10^{-3}$ mol.L^{-1} = 35°F

Quantité HCO_3^- - Masse m_1

Pour 1 L, on a quantité HCO_3^- à précipiter = 3.10^{-3} mol.L^{-1} soit $61.3.10^{-3}$ = 183 mg d'HCO_3^-



On a $Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- + OH^- = CaCO_{3(s)} + HCO_3^- + H_2O$

Donc $nCaCO_3 = \dfrac{nHCO_3^-}{2} = \dfrac{3.10^{-3}}{2} = 1{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} $\Rightarrow m_1 = 150$ mg de $CaCO_3$

Détermination de m_2

On a $m_2 = 0{,}15.Q_{EB}.24 = 0{,}15.250.24 = 900$ kg $CaCO_3$ par jour

Détermination concentration résiduelle en CO_3^{2-}

On a $[Ca^{2+}]$résiduelle = 5.10^{-4} mol.L^{-1}

On a $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$ $\Rightarrow [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_S = 5.10^{-9}$

On a $[CO_3^{2-}] = \dfrac{K_S}{[Ca^{2+}]} = \dfrac{5.10^{-9}}{5.10^{-4}} = 10^{-5}$ mol.L^{-1} avec $[HCO_3^-] = 3.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Soit le rapport $\dfrac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \dfrac{3.10^{-3}}{10^{-5}} = 300$ donc $[CO_3^{2-}] >> [HCO_3^-]$

2.14 Une eau présente une alcalinité totale de 500°F (Norme ISO 9963-1).

➪ Donner la limite supérieure de dosage pour un volume de prise d'essai de 100 mL.

⇨ Exprimer A_T en mmol d'H^+ par L.

⇨ Calculer la dilution à réaliser pour respecter la norme.

⇨ Donner alors le véritable volume d'eau analysée.

Limite supérieure de dosage

Selon la norme, elle est de 20 $mmol.L^{-1}$ ce qui correspond à une chute de burette de 20 mL et une concentration exprimée de 100°F.
Mais, il est possible d'obtenir une valeur de 25 $mmol.L^{-1}$ soit 125°F.

Expression d'A_T

On a ici A_T = 500°F ce qui équivaut à 100 $mEq.L^{-1}$, soit 100 $mmol.L^{-1}$.

Dilution à réaliser

Selon la norme, la limite supérieure est de 100°F. Or, l'eau analysée présente une concentration de 500°F. Il faut donc réaliser une dilution au 1/5ème.

Volume réellement dosé

Le volume de prise d'essai est de 100 mL. En considérant la dilution de 1/5ème, le véritable volume de prise d'essai sera de 20 mL.

Chapitre III

DEMANDE EN DIOXYGENE

1. INDICE PERMANGANATE (NF EN ISO 8467 / T90-050)

1.1. Généralités

Les matières organiques présentes dans l'eau ont des sources multiples. Elles peuvent être d'origine animale, par suite de pollution par des cadavres animaux, de l'urine ou de matières fécales, d'origine végétale en provenance de végétaux flétris à la surface du sol ou de l'humus et enfin de source industrielle comme les phénols et dérivés. De telles matières organiques communiquent généralement à l'eau une saveur et une odeur désagréables qui peuvent être accentuées par une chloration.

L'inconvénient majeur est la formation d'organochlorés, par réaction du dichlore sur la matière organique en donnant des organo-chlorés. Les cibles sont les substances humiques qui sont constituées des acides humiques, de l'humine et des acides fulviques. Ces molécules sont présentes en forte concentration dans les eaux de surface. On dénombre environ 1000 composés organochlorés différents pouvant se former. Les plus connus sont les trihalométhanes (THM) dont le chloroforme en est le représentant à hauteur de 90 %. La somme de la famille de l'acide acétique mono ou multichloré et des THM représente 23 à 51 % des organochlorés. Ces molécules semblent posséder un potentiel de cancérogenèse. En 1994, l'OMS en a retenu 23 sur 1000 connues en fixant un nombre guide pour 15 d'entre elles. Néanmoins, toute mise en oeuvre d'une préchloration est à proscrire.

La présence de matières organiques dans les eaux de consommation n'est pas directement synonyme de risques graves pour la santé publique. Néanmoins, une teneur importante doit faire suspecter une contamination microbiologique ou chimique. Selon le décret 2001-1220 du 20/12/2001, l'indice permanganate ou oxydabilité au $KMnO_4$ noté IMn en milieu acide est un paramètre indicateur de qualité témoin du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau. Sa valeur de référence est de 5 mg $O_2.L^{-1}$ et doit être effectué lorsque le COT (carbone organique total) n'est pas analysé en l'occurrence pour des unités de distribution desservant moins de 5000 habitants. La présence de matières organiques dans l'eau distribuée induit la reviviscence bactérienne sur le réseau c'est-à-dire un développement important du biofilm et de nids microbiens. L'IMn n'est pas un paramètre d'analyse des eaux usées. La circulaire du 5/09/1885 indiquait une méthode de dosage des matières organiques en évaluant l'oxygène emprunté au permanganate de potassium en solution alcaline.

1.2. Définition

Il est fort difficile de mesurer directement la teneur en matières organiques d'une eau. Cette détermination nécessite du matériel performant tel qu'un COT-mètre inaccessible au 'petit'' laboratoire. Une approche indirecte consiste à mesurer la concentration en masse de dioxygène équivalente à la quantité d'ions MnO_4^- consommée par l'échantillon dans des conditions expérimentales définies. La teneur en matières organiques est donc exprimée en mg O_2 par litre.

Il s'agit de l'indice permanganate noté IMn qui consiste en une oxydation chimique des substances organiques et minérales oxydables par le $KMnO_4$ à chaud et en milieu acidifié par H_2SO_4.

1.3. Etude théorique

Il s'agit d'un dosage en retour. L'excès de permanganate de potassium après oxydation des substances réduites organiques et minérales est dosé par un réducteur en l'occurrence l'oxalate de sodium. Ce dosage comprend deux étapes bien distinctes détaillées ci-dessous :

Oxydation des matières organiques par $KMnO_4$ en excès	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	x4
	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	x5
	$4MnO_4^- + 12H^+ = 4Mn^{2+} + 5O_2 + 6H_2O$	notée (1)
Dosage en retour du reliquat du $KMnO_4$ par $Na_2(COO)_2$	$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$	x5
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	x2
	$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	notée (2)

***Tableau 1** : Equations chimiques de l'IMn*

Le dosage de l'IMn demande la réalisation d'un essai et d'un blanc (témoin) dans lequel s'effectue l'étalonnage de la solution dosante de $KMnO_4$. La valeur de l'indice du blanc vient en déduction de l'IMn de l'essai. L'étalonnage sur le blanc permet d'obtenir non seulement la concentration de la solution de $KMnO_4$ mais également d'exprimer l'IMn en fonction des seules chutes de burette après simplification.

Les équations chimiques notées (1) et (2) du paragraphe précèdent permettent d'écrire respectivement les relations stœchiométriques suivantes :

Pour l'équation (1) $\Rightarrow \dfrac{nMnO_4^-}{4} = \dfrac{nO_2}{5} \Rightarrow 5nMnO_4^- = 4nO_2$

Pour l'équation (2) $\Rightarrow \dfrac{nC_2O_4^{2-}}{5} = \dfrac{nMnO_4^-}{2} \Rightarrow 2nC_2O_4^{2-} = 5nMnO_4^-$

Ces relations autorisent l'écriture de l'expression littérale menant à la valeur de l'indice permanganate exprimée au paragraphe 1.4.3.

1.4. Norme de dosage (NF EN ISO 8467 / Indice de classement T90-050)

1.4.1. Principe - Domaine d'application

Un échantillon d'eau est chauffé à ébullition douce dans un bain d'eau bouillante en présence d'une quantité connue de $KMnO_4$ et d'acide sulfurique pendant une période précise de 10 minutes. Une partie du $KMnO_4$ est réduite par les matières oxydables organiques ou minérales de l'échantillon. La réduction de l'excès de $KMnO_4$ est réalisée par l'addition d'oxalate de sodium en excès. Le titrage en retour du reliquat d'oxalate par le $KMnO_4$ permet de donner la valeur de l'IMn.

La méthode est applicable aux eaux destinées à la consommation humaine ainsi qu'aux eaux brutes souterraines ou superficielles dont la concentration en Cl^- est inférieure à 300 $mg.L^{-1}$. Si les échantillons présentent un IMn supérieur à 10 mg $O_2.L^{-1}$, une dilution de l'échantillon est nécessaire. Cette valeur correspond à une consommation d'approximativement 60% du permanganate ajouté à l'échantillon non dilué. La limite inférieure de dosage est de 0,5 mg $d'O_2.L^{-1}$.

1.4.2. Mode opératoire

Essai	➔ Verser 25 mL (V_5) d'eau à analyser dans un erlen de 250 mL additionné de 5 mL $d'H_2SO_4$ 2M ➔ Placer l'erlen dans un bain d'eau bouillante 10 ± 2 minutes ➔ Ajouter E_1 = 5 mL de $KMnO_4$ à 2mM ➔ Laisser 10 minutes ± 15 secondes à ébullition douce ➔ Ajouter V_4 = 5 mL d'oxalate de sodium à 5 mM. Attendre la décoloration. ➔ Titrer tant que la solution est chaude par $KMnO_4$ jusqu'à persistance de la coloration rose pâle pendant environ 30 secondes : **noter V_1**
Témoin (Blanc)	➔ Réalisé avec 25 mL d'eau distillée dans les mêmes conditions que l'essai ➔ Noter le volume obtenu : **V_0 avec $V_0 < 0,1$ mL** ➔ Ajouter V_4 = 5 mL de la solution d'oxalate de sodium. Réchauffer à 80°C. ➔ Titrer avec $KMnO_4$ jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle pendant 30 secondes : **noter V_2**

***Tableau 2** : Protocole de la mesure de l'IMn*

1.4.3. Expression des résultats

L'indice permanganate noté I_{Mn} d'une eau s'exprime en mg $O_2.L^{-1}$ par :

$$I_{Mn} = f\,\frac{(V_1 - V_0)}{V_2} \quad \text{avec } f = \frac{V_4.[Na_2C_2O_4].M_0.1000}{1000.V_5}$$

- V_4 : volume d'oxalate consommé pour le titrage ici 5 mL
- 1000 (numérateur) : utilisé pour calculer $[NaC_2O_4]$ de mM en $mmol.mL^{-1}$
- M_O : masse molaire en mg d'oxygène par mL pour recalculer l'oxygène ici 16
- V_5 : volume d'échantillon ici 25 mL
- 1000 (dénominateur) : utilisé pour recalculer la valeur mesurée à 1 L du volume d'échantillon en mL par L

2. DOSAGE DU DIOXYGENE DISSOUS (NF EN 25813-1983)

2.1. Généralités

La connaissance de la teneur en O_2 d'un milieu aquatique est importante pour la détermination de ses capacités autoépuratrices et pour évaluer son niveau de pollution par des matières organiques ou des agents chimiques. En effet, les systèmes chimiques et biologiques consomment l'O_2 dissous par réactions d'oxydoréduction ou par processus biochimiques. Le dioxygène fait partie des paramètres caractérisant l'indice de saprobie. Pour les catégories oligo, méso et polysaprobie, sa teneur est respectivement de l'ordre de 9, 2 à 4 et inférieure à 2 $mg.L^{-1}$. En conséquence, une faible concentration en O_2 est souvent le signe d'une pollution. Il est à noter que sa solubilité est inversement proportionnelle à la température de l'eau. Au niveau de la mer, 100% de saturation correspond à une concentration de 14, 9 et 7 $mg.L^{-1}$ pour des températures respectives de 1, 20 et 35°C. Une oxygénation correcte d'une eau à visée de potabilisation permet de maintenir les qualités organoleptiques, en l'occurrence la saveur et l'odeur.

Dans le cadre de l'épuration des eaux résiduaires par boues activées, la mesure de la teneur en O_2 par sonde est primordiale au niveau des bassins d'aération pour s'assurer du maintien des conditions aérobies afin de permettre la dégradation de la pollution carbonée et le bon déroulement de la nitrification. A l'opposé, une phase d'anoxie est indispensable pour optimiser la phase de dénitrification. Un milieu aérobie présente de l'O_2 dissous ainsi que les

formes combinées telles que NO_3^-, NO_2^- et SO_4^{2-}. En anoxie, seules persistent les formes oxydées de l'azote et du soufre. En anaérobie, on retrouve les formes réduites NH_4^+ et S^{2-} correspondantes aux précédentes.

2.2. Théorie du dosage

Ce dosage correspond à une méthode volumétrique basée sur les propriétés oxydantes du dioxygène. Elle a été mise au point par Clemens Winkler. Cette technique iodométrique est la référence pour la détermination de la teneur de l'O_2 dissous dans les eaux. La manipulation se décompose en trois parties, à savoir :

- L'O_2 dissous oxyde le manganèse II (Mn^{2+}) en manganèse III (Mn^{3+})
- Le manganèse III ainsi formé oxyde les ions iodure I^- en diiode I_2
- Le diiode est dosé par du thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$)

Processus	Protocole	Equations	Commentaires
Sur terrain Oxydation du Mn II par O_2 et formation du Mn III	Ajout de soude ioduré et de $MnSO_4$ en excès	$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$ $4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4\,Mn(OH)_3$ (1)	Milieu basique permet formation de $Mn(OH)_2$ O_2 oxyde $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_3$ (précipité brun)
Laboratoire Oxydation I^- par Mn II	Addition d'H_2SO_4	$4Mn(OH)_3 + 12H^+ = 4Mn^{3+} + 12H_2O$ (2) $4Mn(OH)_2 + 12H^+ = 4Mn^{2+} + 12H_2O$ (3) $4Mn^{3+} + 4I^- = 4Mn^{2+} + 2I_2$ (4)	Redissolution de $Mn(OH)_3$ et $Mn(OH)_2$ en milieu acide Oxydation des I^- en I_2 par Mn^{3+}
Laboratoire Dosage I_2 par $S_2O_3^{2-}$	Dosage volumétrique avec addition d'iotect	$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (5)	Equivalence obtenue quand essai incolore (Tout I_2 a réagi)

***Tableau 3** : Processus du dosage du dioxygène dissous*

Le diiode dosé permet de quantifier le dioxygène dissous à la condition que l'intégralité de celui-ci ait réagi. Pour cette raison, le sulfate de manganèse doit être en excès (confère réaction (1)). Ensuite, les iodures doivent réagir avec tous les ions Mn^{3+}. En conséquence, I^- doit être largement en excès (voir réaction (4)).

Les relations stœchiométriques menant à l'expression littérale sont déduites des équations du tableau 3. On a donc :

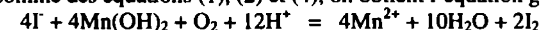
$$(1) \Rightarrow \frac{nMn(OH)_2}{4} = nO_2 \quad \text{et } nMn(OH)_2 = nMn(OH)_3 \quad \text{donc } nMn(OH)_3 = 4nO_2$$

$$(2) \Rightarrow nMn(OH)_3 = nMn^{3+} \quad \text{et} \quad (4) \Rightarrow nMn^{3+} = 2nI_2 \text{ donc} \quad nO_2 = \frac{1}{2} nI_2$$

$$(5) \Rightarrow nI_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2}$$

On en déduit que $nO_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{4} \Rightarrow [O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S_2O_3^{2-}}}{4E} 32000$ en $mg.L^{-1}$ notée (6)

Cette expression littérale diffère de celle énoncée dans la norme car le dosage se déroule dans une fiole spécifique. Le volume de prise d'essai E doit prendre compte les volumes de réactif additionnés (réactif alcalin et $MnSO_4$) soit V'. Un facteur f multiplicateur peut être introduit pour tenir compte de ces ajouts avec f =



En effectuant la somme des équations (1), (2) et (4), on obtient l'équation globale suivante :

$$4I^- + 4Mn(OH)_2 + O_2 + 12H^+ = 4Mn^{2+} + 10H_2O + 2I_2$$

On constate que l'ion manganèse III (Mn^{3+}) n'apparaît pas dans le bilan ce qui confirme son rôle de catalyseur.

2.3. Norme de dosage (NF EN 25813-1983 / Indice de classement T90-141)

2.3.1. Domaine d'application – Interférences

Cette méthode est applicable à tout type d'eau présentant une concentration en dioxygène dissous de 0,2 à 20 $mg.L^{-1}$ dans le cas d'absence de substances interférentes. Les composés chimiques capables de modifier la mesure sont nombreux et agiront par réaction d'oxydoréduction en particulier lors des étapes d'oxydation du Mn^{2+} par O_2 et des I^- par Mn^{3+}. En conséquence, il s'agit de substances oxydantes ou réductrices. On peut citer les matières organiques telles que les tanins, acides humiques, lignines et minérales comme les sulfures.

Les nitrites NO_2^- peuvent induire une mesure en excès en consommant les I^- selon le processus suivant : $4H^+ + 2I^- + 2NO_2^- = I_2 + 2NO + 2H_2O$. L'agitation en présence d'O_2 permet de régénérer les NO_2^- qui de nouveau consommeront les I^- selon l'équation suivante : $4NO + 2H_2O + O_2 = 4NO_2^- + 4H^+$. Cette réaction peut se poursuivre indéfiniment. Les NO_2^- sont neutres jusqu'à une teneur de 15 $mg.L^{-1}$ car ils sont détruits par l'azoture de sodium ajouté si nécessaire au réactif alcalin-ioduré après formation de HN_3 selon la réaction suivante : $2\,NaN_3 + H_2SO_4 = 2HN_3 + Na_2SO_4$ et consommation des nitrites comme suit : $HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$.

Les MES aptes à fixer ou consommer le diiode peuvent être floculées par addition d'hydroxyde d'aluminium en présence d'ammoniac.

2.3.2. Mode opératoire

Toutes les manipulations doivent être réalisées avec le souci d'éviter toute inclusion d'air dans la verrerie utilisée à savoir une fiole en verre à goulet étroit de 150 à 350 mL jaugée à 1 mL à remplir dans sa totalité et dans laquelle le dosage doit être si possible effectué.

Lieu de prélèvement	➔ Remplir par le fond la fiole spécifique jusqu'à débordement ➔ Introduire sous la surface 1 mL de solution de $MnSO_4$ puis 2 mL de réactif alcalin-ioduré (V'au total). ➔ Boucher et agiter 2 fois de suite dans un délai de 5 minutes après avoir laisser précipiter.
Laboratoire	➔ Verser 1,5 mL d'H_2SO_4 au ½. Agiter pour dissoudre l'intégralité du précipité brun. ➔ Transvaser si nécessaire le contenu de la fiole ou une partie aliquote (volume V_1) dans un erlenmeyer. ➔ Doser avec la solution de $S_2O_3^{2-}$ à 10 $mmol.L^{-1}$ préalablement étalonnée en présence d'iotect.

***Tableau 4** : Mode opératoire de la mesure du dioxygène dissous*

2.3.2. Expression des résultats

La teneur en dioxygène dissous, exprimée en mg d'O_2 par litre avec une précision d'une décimale, est donnée par la formule $\frac{M_r V_2 c f_l}{4 V_l}$ où :

- M_r : masse moléculaire du dioxygène ici 32
- V_l : volume de l'échantillon ou de la partie aliquote ($V_l = V_0$ si le contenu de la fiole dosé)
- V_2 : volume de la chute de burette de $S_2O_3^{2-}$
- c : $[S_2O_3^{2-}]$ en $mmol.L^{-1}$
- $f_l = \frac{\text{Volume fiole}}{\text{Volume fiole} - \text{Volume réactifs}} = \frac{V_0}{V_0 - V'}$

3. DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE : DCO (NF T 90-101)

3.1. Généralités

La demande chimique en oxygène est l'un des paramètres utilisés pour quantifier la pollution organique d'une eau. Il s'agit d'une estimation indirecte des matières oxydables en l'occurrence la quasi-totalité des matières organiques et certains sels minéraux. La DCO permet le contrôle des eaux usées urbaines et des rejets industriels. La DCO, la DBO (demande biochimique en O_2) et les MES (matières en suspension) permettent de quantifier la pollution carbonée des eaux usées.

La demande chimique en oxygène est la quantité de dioxygène consommée par les matières oxydables dans des conditions réactionnelles spécifiques. L'unité de la DCO est le mg $O_2.L^{-1}$ équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières dissoutes et en suspension d'un échantillon d'eau. Il s'agit de l'oxydation des matières réductrices contenues dans l'eau à analyser par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu sulfurique, en présence de sulfate d'argent et de mercure, à ébullition pendant deux heures. L'excès de dichromate est dosé par une solution de sels de Mohr avec de la ferroïne.

La connaissance de la valeur de la DCO est indispensable pour la réalisation de la DBO. Ces deux paramètres sont liés par le rapport de biodégradabilité. Il est à noter que la DCO n'est pas un paramètre de caractérisation de l'eau potable.

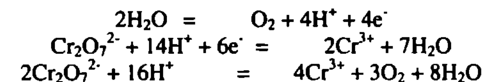
L'arrêté du 22/12/1994 a exigé une concentration maximale de 125 mg $O_2.L^{-1}$ et/ou un rendement de 75% avec une valeur rédhibitoire de 250 mg $O_2.L^{-1}$. Dans le cas d'exigences épuratoires plus poussées, la valeur limite de 50 mg $O_2.L^{-1}$ peut être requise. Conformément à la législation en vigueur, le paramètre DCO entre dans de la conformité à 95% du temps.

3.2. Etude théorique

3.2.1. Phase d'oxydation

Les matières organiques et éventuellement minérales sont oxydées à ébullition par le $K_2Cr_2O_7$ en excès de teinte orange qui passe sous forme d'ions chrome III (Cr^{3+}) de teinte verte. Les matières organiques sont oxydées à hauteur de 95% exception faite des cycles aromatiques (bases puriques et pyrimidiques, pyridine) et de l'acide citrique. Les ions Fe^{2+}, NO_2^-, NH_4^+, S^{2-} et Cl^- sont oxydés.

Les équations mises en jeu sont les suivantes :



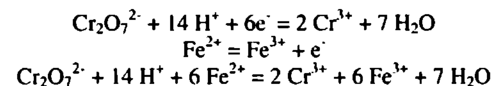
$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ = 4Cr^{3+} + 3O_2 + 8H_2O$$

La relation stœchiométrique entre les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et O_2 s'écrit $\frac{nCr_2O_7^{2-}}{2} = \frac{nO_2}{3}$ ce qui donne $3nCr_2O_7^{2-} = 2nO_2$ notée (1).

Le catalyseur sulfate d'argent (Ag_2SO_4) est indispensable pour oxyder les chaînes aliphatiques des alcools, des acides organiques et des hydrocarbures. Le sulfate de mercure $HgSO_4$ permet d'éviter l'oxydation des ions Cl^- par le dichromate de potassium selon la réaction suivante : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- = 3Cl_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$. Au-delà d'une concentration en ions Cl^- de l'ordre de 1 $g.L^{-1}$, l'addition d'$HgSO_4$ est indispensable en raison du risque d'un dosage en excès. L'oxydation des ions Cl^- est alors limitée. On obtient du chloromercurate ($HgCl_2$) soluble mais peu oxydable.

3.2.2. Phase de dosage

L'excès de dichromate de potassium est dosé par un réducteur en l'occurrence le sel de Mohr ou sulfate de fer II ammoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) en présence d'indicateur de fin de réaction, la ferroïne, comme suit :



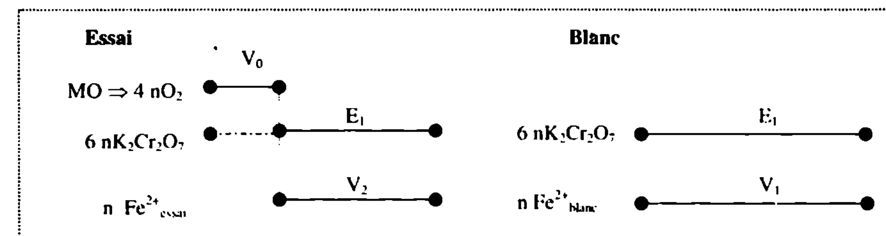
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$
$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} = 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

La relation stœchiométrique entre les espèces $Cr_2O_7^{2-}$ et Fe^{2+} s'écrit $nCr_2O_7^{2-} = \frac{nFe^{2+}}{6}$ ce qui donne $nFe^{2+} = 6nCr_2O_7^{2-}$ notée (2).

La ferroïne ou sulfate de 1,10-phénanthroline Fer II (association de 3 hétérocycles comprenant un ion de fer ferreux ou ferrique) qui vire du bleu pâle au rouge permet de déterminer le point d'équivalence. Au premier électron en excès apporté par le sel de Mohr, la réaction chimique suivante se déroule : $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}$ (bleu pâle) + e^- = $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$ (rouge).

3.2.3. Etablissement de l'expression de la DCO

A partir des relations $3nCr_2O_7^{2-} = 2nO_2$ notée (1) et $nFe^{2+} = 6nCr_2O_7^{2-}$ notée (2), on peut établir la relation littérale donnant la valeur de la DCO.
De (1) et (2), on peut écrire $nFe^{2+} = 4\,nO_2$. En conséquence, 1 mole de $Cr_2O_7^{2-}$ est équivalente à 1,5 mole d'O_2. Il s'agit d'un dosage en retour où l'excès de $K_2Cr_2O_7$ est dosé.
Le schéma réactionnel comportant l'essai et le blanc se symbolise comme suit :



De la partie essai $\Rightarrow 6\,nK_2Cr_2O_7 = 4\,nO_2 + n\,Fe^{2+}_{essai} \Rightarrow 4\,nO_2 = 6\,nK_2Cr_2O_7 - n\,Fe^{2+}_{essai}$ (3)

De la partie blanc, on déduit : $6\,nK_2Cr_2O_7 = n\,Fe^{2+}_{blanc}$ (4)
En remplaçant $6\,nK_2Cr_2O_7$ par $n\,Fe^{2+}_{blanc}$ dans (3), on a : $4\,nO_2 = n\,Fe^{2+}_{blanc} - n\,Fe^{2+}_{essai}$

$\Rightarrow nO_2 = \frac{1}{4}(n\,Fe^{2+}_{blanc} - n\,Fe^{2+}_{essai}) = \frac{1}{4}[Fe^{2+}](V_1 - V_2)$ en mol.L^{-1} avec $n\,O_2 = [O_2]V_0$

On multiplie par 32 et par 1000 pour passer des mol.L^{-1} en mg.L^{-1}, donc :

$$\Rightarrow DCO = [O_2] = \frac{32.1000}{4}\frac{[Fe^{2+}](V_1 - V_2)}{V_0} = 8000\,\frac{[Fe^{2+}](V_1 - V_2)}{V_0} \text{ en mg } O_2.L^{-1}$$

3.3. Méthode de dosage (NF T 90-101)

3.3.1. Domaine d'application

Les valeurs de DCO mesurables sont comprises entre 30 à 700 mg O_2.L^{-1} sur un échantillon non dilué avec une concentration en ions chlorure inférieure à 2000 mg.L^{-1}.

3.3.2. Mode opératoire

L'étalonnage de la solution de sels de Mohr à environ 0,12 mol.L^{-1} est à réaliser en premier lieu comme indiqué ci-dessous :

➔ Prélever 5 mL de solution de $K_2Cr_2O_7$ à 0,04 M
➔ Ajouter environ 30 mL avec H_2SO_4 4 M. Additionner environ 70 mL d'eau
➔ Titrer avec la solution de sels de Mohr en présence de ferroïne

Le titre de la solution de sels de Mohr est donnée par l'expression : $c = \frac{5{,}0x0{,}040x6}{V} = \frac{1{,}2}{V}$

La préparation de l'échantillon, de l'essai à blanc et du témoin sont à réaliser dans des matras spécifiques et doivent respecter les consignes du tableau ci-dessous.

Echantillon	➔ Introduire 10 mL d'eau à analyser noté V_0 ➔ Additionner 0,4 g de $HgSO_4$ si nécessaire ➔ Introduire 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ et quelques granules régulateurs d'ébullition ➔ Verser 15 mL d'acide sulfurique –sulfate d'argent en agitant le tube et le refroidissant dans la glace. Homogénéiser ➔ Mettre le réfrigérant et porter à ébullition pendant 2 heures. ➔ Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le tube. Compléter à environ 75 mL avec de l'eau distillée. Refroidir à température ambiante. ➔ Titrer l'excès de $K_2Cr_2O_7$ par la solution de sels de Mohr en présence de 1 à 2 gouttes de ferroïne : **noter V_2**
Essai à blanc	➔ Suivre le même protocole en remplaçant l'échantillon d'eau à analyser par de l'eau distillée : **noter V_1**
Essai témoin	➔ Suivre le même protocole en remplaçant l'échantillon d'eau par 10 mL de la solution de sel tétrasodique de l'acide tétrasulfonique-phtalocyanine de cuivre de référence 0,666 g.L^{-1} : **noter V_R**

Tableau 5 : Réalisation de la DCO

Pour l'ensemble des dosages, le virage de l'indicateur à l'équivalence est visible lors du changement brusque de couleur bleu-vert au brun-rouge stable une minute. Si la DCO présumée est supérieure à 700 mg O_2.L^{-1}, il est indispensable de réaliser une dilution adéquate. En ce qui concerne l'essai à blanc, la consommation de dichromate ne doit pas excéder 0,5 mL, soit un volume de chute de burette V_1 maximal de 9,5 mL. La solution témoin présente une DCO de 100 mg O_2.L^{-1}.

3.3.3. Expression des résultats

La DCO de l'échantillon est donnée par l'expression :

$$DCO = 8000\frac{[Fe^{2+}](V_1 - V_2)}{V_0} \text{ en mg } O_2.L^{-1}$$

Il est nécessaire d'exprimer le résultat en mgO_2 par litre le plus proche.

4. DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE : DBO (NF 1899-1 / T 90-103-1)

4.1. Définition

La demande biochimique en oxygène représente la quantité de dioxygène dissous consommée par les micro-organismes pour dégrader en mode aérobie les matières biodégradables présentes dans l'eau dans des conditions opératoires précises. En France, les laboratoires mesurent cette demande sur une durée de cinq jours notée DBO_5. Ce paramètre caractérise les capacités d'autoépuration des milieux aquatiques ainsi que leur qualité et de leur degré de pollution. Pour les catégories oligo, méso et polysaprobie, la valeur de la DBO_5 est respectivement inférieure à 3, comprise entre 5 et 15 et supérieure à 15 mg O_2.L^{-1}. En conséquence, une faible concentration en O_2 est souvent le signe d'une pollution. La DBO caractérise et quantifie la pollution carbonée.

Les micro-organismes consommateurs de dioxygène peuvent être des bactéries de type hétérotrophe ou nitrifiante mais aussi des protozoaires présents dans l'échantillon d'eau à analyser. Les substances minérales réductrices comme les sulfures (S^{2-}), les sulfites (SO_3^{2-}) et les ions ferreux (Fe^{2+}) sont également consommatrices de dioxygène. Ces deux types de demande peuvent être notés respectivement DB_5 pour demande biologique en dioxygène et DAO pour demande en oxygène pour auto-oxydation.
En conséquence, on peut écrire que $DBO_5 = DAO + DB_5$. Le paramètre DAO prend toute son importance dans le cas des eaux usées industrielles. Dans le cas des eaux résiduaires urbaines, les phénomènes microbiologiques prédominent.

Les dispositions législatives exigent un rendement épuratoire de 70 à 80 % pour une charge polluante reçue par la station d'épuration respectivement de 120 à 600 puis supérieure à 600 kg DBO_5.j^{-1}. La demande biochimique sur cinq jours ne doit pas dépasser 25 mg O_2.L^{-1} avec une valeur rédhibitoire du double. Si le milieu récepteur l'exige, la valeur maximale exigée est de 15 mg O_2.L^{-1}. La règle de conformité à 95% du temps s'applique à la DBO_5.

4.2. Etude du processus

En respectant les conditions expérimentales, on mesure la consommation de dioxygène dissous sur une période suffisamment longue pour que celle-ci atteigne un plafond.

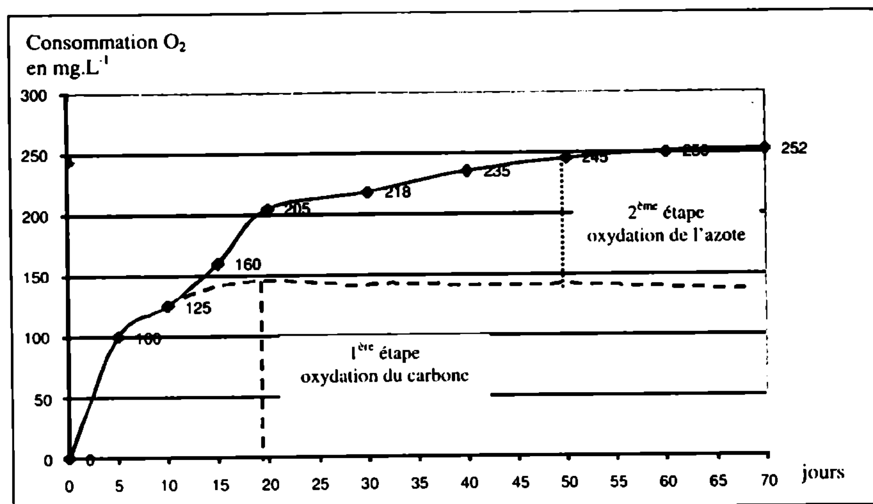


***Figure 1** : Courbe expérimentale de la demande biochimique en dioxygène*

On observe que la demande forte pendant les 5 premiers jours diminue ensuite pour atteindre un point d'inflexion autour de 10 jours qui caractérise une reprise de la demande avant d'atteindre un plateau (20 à 30 jours) ne présentant pratiquement plus de variations. On peut découper le processus en 2 étapes principales, à savoir :

1ère étape	Oxydation biologique des molécules organiques carbonées. Correspond à l'oxydation des composés ternaires (C,H,O)
2ème étape	Oxydation des dérivés azotés. Caractérise le phénomène de nitrification.

Les composés carbonés sont totalement métabolisés dans un délai de 15 à 20 jours. L'oxydation des dérivés azotés commence à 10 jours et se poursuit jusqu'à 50-70 jours ce qui correspond à la DBO totale. La DBO_5 doit être un paramètre de mesure de la seule pollution carbonée. En conséquence, il faut inhiber le phénomène de nitrification. La mesure de la demande en oxygène sur 5 jours représente environ 2/3 de la DBO.

Plusieurs conditions doivent être remplies pour permettre le bon déroulement de ces phénomènes d'oxydation ainsi que leurs mesures. L'échantillon doit contenir des micro-organismes aptes à métaboliser les composés, ne pas présenter de carences en éléments nutritifs tels que le fer et le phosphore ni d'éléments toxiques ou inhibiteurs comme des savons ou des métaux lourds. Un pH neutre de l'ordre de 6 à 8 et une température constante de 20°C sont des conditions physico-chimiques à respecter rigoureusement. Enfin, l'obscurité totale est de rigueur pour inhiber tout développement algal qui aurait pour conséquence une production de dioxygène.

4.3. Etude de la méthode normalisée

Un échantillon d'eau usée placé dans un flacon bouché consomme très rapidement le dioxygène dissous contenu par l'effluent. Pour permettre la mesure de la DBO_5, il faut apporter un supplément d'O_2 ou procéder à des dilutions pour que la consommation globale d'O_2 soit inférieure à sa concentration au sein de l'échantillon additionné d'eau de dilution saturée d'O_2. La méthode de référence normalisée (NF EN 1899) préconise des dilutions successives de l'eau à analyser en se basant le plus souvent sur la valeur de la DCO et du rapport de biodégradabilité k d'expression $\frac{DCO}{DBO_5}$.

Il faut retenir que l'eau de dilution à 100% de saturation à 20°C et à 760 mm de Hg présente un taux de 8,84 $mg.L^{-1}$. On dilue l'échantillon dans un volume nécessaire en conservant une concentration résiduelle d'O_2 permettant le bon déroulement des réactions d'oxydation biologique soit environ de 30 à 50% du taux de saturation. L'eau de dilution est aérée durant une heure puis on la laisse reposer le même temps.

On peut prendre comme exemple de l'eau usée urbaine dont la DCO est de 800 mg $O_2.L^{-1}$ et le rapport k de 2. La DBO_5 attendue est de 400 mg $O_2.L^{-1}$. Il ne faut pas dépasser une valeur de 5 $mg.L^{-1}$ comme consommation de dioxygène. Dès lors, on diluera en théorie l'échantillon au 1/80ème soit 400/5. En pratique, on peut choisir une dilution centrale au 1/100ème encadrée par des dilutions au 1/50ème et au 1/200ème qui correspondent à des consommations théoriques respectives de 2, 4 et 8 mg $O_2.L^{-1}$. La simplicité des dilutions doit être le maître mot. Dans le cas des eaux usées industrielles, de fortes dilutions (1/1000ème ou plus) peuvent être nécessaires. Il est alors possible que la mesure de la DBO_5 ne soit plus représentative de la réalité microbiologique et biochimique qui est indispensable à considérer dans sa globalité dans le cas d'une étude de possibilité de traitement biologique.

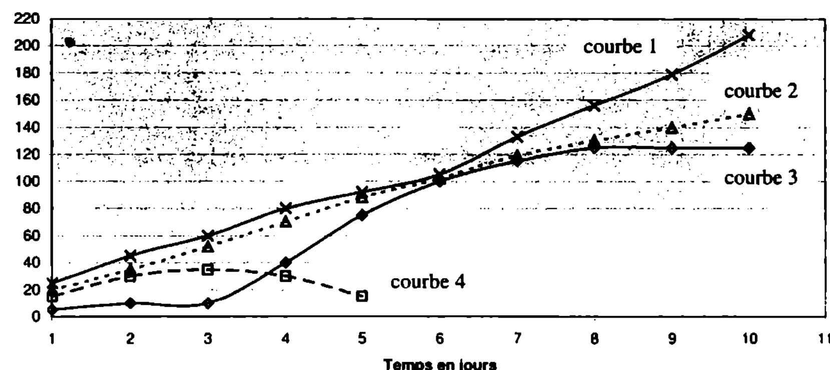
Un certain nombre de problèmes peuvent se poser dans le processus de la mesure de la DBO_5 par la méthode de dilution. Le tableau 6 en indique la teneur et les solutions apportées par la norme NF EN 1899. En général, la valeur expérimentale de la DBO est minimisée par les erreurs de manipulation.

Problème	Solution
Précision de la mesure du dioxygène dissous	Vérification matériel utilisé Utilisation méthode iodométrique
Variations de la température influençant le métabolisme microbien	Enceinte thermostatée à 20°C
Variations du pH	pH compris entre 6 et 8 par neutralisation avec HCl ou NaOH
Carences en azote, phosphore,magnésium, calcium, potassium et fer	Eléments apportés par l'eau de dilution
Présence de composés toxiques	-
Echantillon en défaut de micro-organismes	Addition d'eau d'ensemencement
Sédimentation au sein de l'échantillon	Agitation pendant le temps de l'incubation
Présence d'algue	Incubation à l'obscurité. Filtration si nécessaire
Propreté de la verrerie	Méthode de lavage adaptée. Verrerie spécifique
Phénomène de nitrification	Ajout d'inhibiteur de nitrification (allylthiourée)

***Tableau 6** : Problèmes et mesures correctives pour optimiser la mesure de la DBO_5*

L'inhibition de la nitrification nécessite l'ajout de l'allylthiourée (Thiosinamine de formule $C_4H_8N_2S$) ou de 2-chlore-6(Trichlorométhyle)pyridine ($C_6H_3Cl_4N$) qui est un additif utilisé dans les fertilisants pour réduire les pertes d'azote dans le sol. Ces composés inhibent l'ammoniac-monooxygénase (AMO), enzyme responsable de la première étape de la nitritation (oxydation du NH_4^+ en hydroxylamine NH_2OH) chez *Nitrosomonas*, par blocage des ions cuivre présents au niveau du site actif de l'enzyme.

Certains problèmes se caractérisent par une modification de l'allure de la courbe de la consommation de dioxygène. L'analyse des différentes courbes est explicitée ci-dessous :



Courbe 1 : Augmentation consommation d'O_2 à j = 6 indiquant la présence de bactéries nitrifiantes	**Courbe 3** : Faibles consommations d'O_2 jusqu'à j = 3 attestant un faible nombre de bactéries adaptées au substrat ou présence de substances inhibitrices
Courbe 2 : Courbe de dégradation de substrats carbonés avec des bactéries adaptées et aucune carence minérale	**Courbe 4** : Fuites dans le système

***Figure 2** : Allure courbes représentatives des problèmes de mesure de la DBO_5*

4.4. Mesure de la DBO (NF EN 1899-1 / Indice de classement T 90-103-1)

4.4.1. Domaine d'application – Principe

Il s'agit d'une méthode de détermination de la DBO dans les eaux par dilution et ensemencement avec suppression de la nitrification. La méthode est applicable aux eaux dont la DBO est comprise entre 3 et 6 mg $O_2.L^{-1}$.

Les prétraitements de l'échantillon peuvent être nécessaires dans un certain nombre de cas. Un pH compris entre 6 et 8 doit être respecté par addition d'HCl 0,5 M ou de NaOH 20 $g.L^{-1}$. Le dichlore sera réduit avec une solution de Na_2SO_3 à 50 $g.L^{-1}$. Une filtration de porosité 1,6 µm éliminera les algues en ayant conscience des modifications apportées aux valeurs de la DBO_5.

Les échantillons d'eau à analyser sont dilués avec différentes quantités d'eau de dilution enrichie en O_2 dissous contenant un ensemencement de micro-organismes aérobies avec suppression de la nitrification. L'incubation se déroule à 20°C pour 5 ou 7 jours, à l'obscurité dans un flacon entièrement rempli et fermé. Les concentrations en dioxygène dissous sont déterminées avant et après incubation.

4.4.2. Réactifs

Les réactifs précisés dans le tableau 7 et mis en jeu dans la mesure de la DBO_5 consistent principalement en des sels minéraux car il s'agit d'optimiser un phénomène biologique.

Solution saline	• Tampon phosphate pH 7,2 : 8,5 g KH_2PO_4 + 21,75 g K_2HPO_4 + 33,4 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ + 1,7 g NH_4Cl. • Magnésium heptahydraté : 22,5 g $MgSO_4.7H_2O$ • Chlorure de calcium : 27,5 g de $CaCl_2$ • Chlorure de fer (III) hexahydraté : 0,25 g $FeCl_3.6H_2O$
Solution de glutamate-glucose (solution de contrôle)	• 150 ± 1 mg de chaque molécule dans 1 L d'eau
Solution d'allyl-thio-urée	• 200 mg de $C_4H_8N_2S$ dans 200 mL. Stable à 4°C pendant 15 jours.
Eau de dilution	• Ajouter 1mL de chaque solution saline à 500 mL d'eau puis diluer à 1 litre en portant 20°C. • Aérer pendant 1 heure. Laisser reposer 1 heure dans un récipient débouché pour éviter la sursaturation en O_2 et utiliser dans les 24 h.

***Tableau 7** : Liste des réactifs nécessaires à la réalisation de la DBO_5*

Il est à noter que l'utilisation d'eau d'ensemencement est impérative dans le cas d'eau qui ne contient pas suffisamment de micro-organismes. On peut utiliser de l'eau résiduaire urbaine (ERU) décantée ou filtrée, de l'eau de rivière ou de lac recevant des ERU ou de l'eau artificielle dopée en micro-organismes dans le cas d'analyse d'eau résiduaire industrielle. En cas de besoin, cinq à vingt mL de cette eau d'ensemencement sont ajoutés par litre d'eau de dilution.

4.4.3. Mode opératoire

Etant donné la méthode, les échantillons sont dilués avec le liquide adéquat (eau de dilution ensemencée ou non). Le paragraphe 4.3. explicite le choix des dilutions à réaliser. On peut aussi se reporter au tableau 8 qui donne une bonne approximation de la procédure à respecter.

DBO_n attendue	Facteur de dilution	Type d'eau à analyser
3 à 12	2	Rivière ; ERU purifiées biologiquement
20 à 60	10	ERU purifiées biologiquement
100 à 300 200 à 600	50 100	ERU décantées ; ERI faiblement contaminées ; ERU brutes
400 à 1200	200	ERI fortement contaminées ; ERU brutes
1000 à 3000 2000 à 6000	500 1000	ERI fortement contaminées

***Tableau 8** : Dilutions typiques pour la détermination de la DBO_5*

On peut remarquer que le facteur de dilution employé permet de ramener la consommation réelle de dioxygène dissous dans la fourchette de 2 à 6 $mg.L^{-1}$. Il faut encadrer la dilution correspondant à la DBO_n attendue par plusieurs dilutions différentes (confère 4.3.).

Pour respecter le protocole, les solutions d'essai sont préparées en introduisant un volume d'échantillon préalablement amené à 20°C ainsi que le volume d'eau de dilution adéquat additionné de 2 mL de solution d'allyl-thio-urée par litre d'échantillon dilué au total. Un blanc doit être réalisé avec l'eau de dilution dont la valeur de DBO_5 devra être inférieure à 1,5 mg $O_2.L^{-1}$. Les flacons sont répartis en deux séries avec pour chacune d'entre elles un flacon par dilution et au moins un blanc. La mesure de la teneur en oxygène dissous est réalisée par sonde oxymétrique ou par iodométrie sur le premier lot de flacons. Les autres flacons sont incubés à 20°C durant cinq jours au terme desquels on mesurera la concentration en dioxygène.

4.4.4. Expression des résultats

La DBOn exprimée en $mgO_2.L^{-1}$ est donnée par l'expression suivante :

$$DBOn = \left[(C_1 - C_2) - \left(\frac{V_t - V_e}{V_t}\right)(C_3 - C_4)\right]\frac{V_t}{V_e}$$

Avec :

- C_1 : concentration d'O_2 dissous dans une des solutions d'essai à t = 0
- C_2 : concentration d'O_2 dissous de cette solution d'essai après n jours
- C_3 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc à t = 0
- C_4 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc après n jours
- V_e : volume d'échantillon • V_t : volume total de l'essai • V_d : volume d'eau de dilution

Les valeurs expérimentales doivent respecter des règles d'arrondis avant d'avoir une valeur de résultats.

Valeurs expérimentales	< 10 $mgO_2.L^{-1}$	10 < < 1000 $mgO_2.L^{-1}$	> 1000 $mgO_2.L^{-1}$
Résultats	au $mg.L^{-1}$ le plus proche	donnés avec 2 chiffres significatifs	donnés avec 3 chiffres significatifs

***Tableau 9** : Expression des résultats de la DBO*

Dans le cas d'une eau résiduaire urbaine, la mesure de la DCO donne 725 mgO_2L^{-1}. La DBO_5 attendue est de l'ordre de 350 $mgO_2.L^{-1}$. Le volume total des essais est fixé à 250 mL. Les dilutions à mettre en œuvre sont de 1/50ème, 1/100ème et 1/200ème. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Dilutions	1/50	1/100	1/200	Blanc
V_e en mL	5	2,5	1,25	0
C_1 ou C_3 en $mg.L^{-1}$	8	7,9	8,2	8,1
C_2 ou C_4 en $mg.L^{-1}$	1	4,35	6,2	7,6
$[O_2]$ consommé en $mg.L^{-1}$	7	3,55	2	0,5

La consommation en O_2 du blanc est de 0,5 inférieure à la valeur limite de 1,5 $mgO_2.L^{-1}$. La condition de validité des mesures est respectée. On peut donc calculer les valeurs de la DBO_5. Pour les différentes dilutions, on a en reprenant l'expression de la DBO_n :

Au 1/50ème $\Rightarrow DBO_5 = \left[(8-1) - \left(\frac{250-5}{250}\right)(8,1-7,6)\right]\frac{250}{5} = 325,5$ soit 325 $mgO_2.L^{-1}$

Au 1/100ème $\Rightarrow DBO_5 = \left[(7,9-4,35) - \left(\frac{250-2,5}{250}\right)(8,1-7,6)\right]\frac{250}{2,5} = 305,5$ soit 305 $mgO_2.L^{-1}$

Au 1/200ème $\Rightarrow DBO_5 = \left[(8,2-6,2) - \left(\frac{250-1,25}{250}\right)(8,1-7,6)\right]\frac{250}{1,25} = 300,5$ soit 300 $mgO_2.L^{-1}$

Les valeurs de la DBO_5 sont parfaitement "homogènes" si l'on considère qu'une mesure biochimique est susceptible de variations liées à la nature même de la substance que l'on désire mesurer.

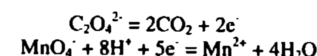
EXERCICES

3.1 Dans le dosage de l'IMn, les solutions de permanganate de potassium et d'oxalate de sodium présentent une concentration respective de 2 mM et de 5 mM.

- ⇨ Ecrire les équations rédox des couples considérés.
- ⇨ Donner les relations entre normalité et molarité de ces composés.
- ⇨ Calculer la masse à peser pour préparer un litre de solution pour chacun de ces composés.

Données : - $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = + 1,51$ V - $E^0(CO_2 / Na_2C_2O_4) = + 0,68$ V

Equations rédox


$$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Relations molarité – normalité

Par définition, on a $N_{KMnO4} = 5M_{KMnO4}$ (5 e^- mis en jeu) et $N_{C2O42-} = 2M_{C2O42-}$ (2 e^- mis en jeu)

Masse à peser

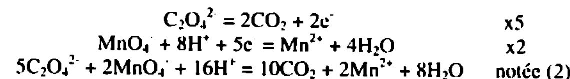
$[KMnO_4]$ = 2mM ce qui correspond à 316 mg pour 1 L $[C_2O_4^{2-}]$ = 5mM donc 670 mg à peser

---

3.2 On étalonne la solution de permanganate par la solution d'oxalate préparées dans l'exercice 3.1.

- ⇨ Ecrire l'équation chimique de dosage de ces deux composés.
- ⇨ Ecrire la relation stœchiométrique du dosage en utilisant les molarités puis les normalités.
- ⇨ Calculer le volume de permanganate nécessaire pour doser 5 mL de la solution d'oxalate de sodium.

Equation chimique


$$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^- \quad x5$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad x2$$
$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad \text{notée (2)}$$

Relation stœchiométrique

On a $\frac{nMnO_4}{2} = \frac{nNa_2(CO_2)_2}{5} \Rightarrow Vol_{oxalate} = \frac{5}{2}\frac{[KMnO_4]V_{KMnO4}}{[Na_2(CO_2)_2]}$ et $Vol_{KMnO4} = \frac{2}{5}\frac{[Na_2(CO_2)_2]V_{ox}}{[KMnO_4]}$

Avec Vox = Volume oxalate

On a $N_{KMnO4}V_{KMnO4} = N_{Oxalate}V_{Oxalate} \Rightarrow V_{oxalate} = \frac{N_{KMnO4}V_{KMnO4}}{N_{oxalate}}$ et $V_{KMnO4} = \frac{N_{oxalate}V_{oxalate}}{N_{KMnO4}}$

Calcul volume de permanganate

En utilisant les molarités $\Rightarrow Vol_{KMnO4} = \frac{2}{5}\frac{[Na_2(CO_2)_2]V_{ox}}{[KMnO_4]} = \frac{2}{5}\frac{5.5}{2} = 5$ mL

En utilisant les normalités ⇒ $N_{KMnO4} = 5M_{KMnO4}$ ⇒ $N_{KMnO4} = 0{,}01$ de même $N_{oxalate} = 0{,}01$

Avec $V_{KMnO4} = \dfrac{N_{oxalate} V_{oxalate}}{N_{KMnO4}}$ donc $V_{KMnO4} = \dfrac{0{,}01.5}{0{,}01} = 5$ mL

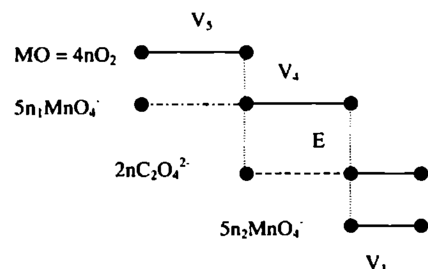
3.3 La formule littérale donnant la valeur de l'indice permanganate selon la norme T 90-050 s'écrit comme suit : $I_{Mn} = f\,\dfrac{(V_1 - V_0)}{V_2}$.

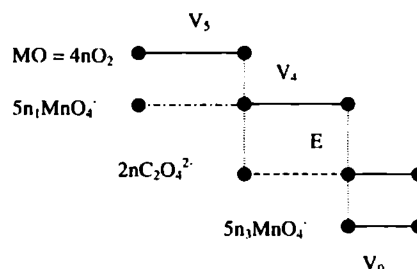
⇨ Démontrer cette formule en utilisant les relations du paragraphe 1.3.

Les relations stœchiométriques s'écrivent : $5nMnO_4^- = 4nO_2$ et $2nC_2O_4^{2-} = 5nMnO_4$

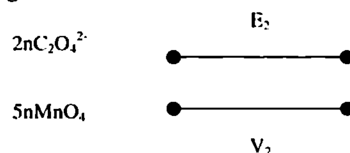
On peut donc symboliser le processus du dosage comme suit :

Essai **Témoin**





Titrage



MO : matières organiques contenues dans l'échantillon
K = $KMnO_4$ Ox = oxalate = $C_2O_4^{2-}$

Pour le titrage ⇒ $2C_2O_4^{2-} = 5nMnO_4^-$ ⇒ $[KMnO_4] = \dfrac{2}{5}\dfrac{[Ox]V_4}{V_2}$

Pour l'essai ⇒ $4nO_{2\,essai} + 2n_{OX} = 5n_{1K} + 5n_{2K}$ donc $4nO_{2\,essai} = 5n_{1K} + 5n_{2K} - 2n_{OX}$ (1)
Pour le témoin (blanc) ⇒ $4nO_{2\,blanc} + 2n_{OX} = 5n_{1K} + 5n_{3K}$ donc $4nO_{2\,blanc} = 5n_{1K} + 5n_{3K} - 2n_{OX}$ (2)

Avec $4nO_{2\,\text{échantillon à doser}} = 4nO_{2\,essai} - 4nO_{2\,blanc}$ notée (3)

En remplaçant dans (3) les nO_2 par les expressions (1) et (2), on peut écrire :
(3) ⇒ $4nO_{2\,\text{échantillon à doser}} = 5n_{1K} + 5n_{2K} - 2n_{OX} - 5n_{1K} - 5n_{3K} + 2n_{OX} = 5n_{2K} - 5n_{3K}$

(3) ⇒ $4nO_{2\,\text{échantillon à doser}} = 5[KMnO_4](V_1 - V_0) = 5\,\dfrac{2}{5}\dfrac{[Ox]V_4}{V_2}(V_1 - V_0)$ en mol.L^{-1} = $4[O_2]V_5$

(3) ⇒ $IMn = [O_2] = \dfrac{1}{4}\dfrac{1}{V_5}\,5\,\dfrac{2}{5}[Ox]V_4\,\dfrac{(V_1 - V_0)}{V_2}$ en mol.L^{-1} avec $f = \dfrac{1}{4}\dfrac{1}{V_5}\,5\,\dfrac{2}{5}[Ox]V_4$ notée (4)

(4) ⇒ $f = \dfrac{1}{4}.\dfrac{1}{V_5}.5.\dfrac{2}{5}.[Ox].V_4.\dfrac{1000}{1000}.MO_2$ en mg.L^{-1} = $\dfrac{1}{4}.\dfrac{5}{25}.\dfrac{2}{5}.5.5.\dfrac{1000}{1000}.32 = 16$

En conséquence, on peut écrire que $I_{Mn} = f\,\dfrac{(V_1 - V_0)}{V_2} = 16\,\dfrac{(V_1 - V_0)}{V_2}$ en mgO_2.L^{-1}

3.4 Les limites inférieure et supérieure du dosage de l'indice permanganate sont respectivement de 0,5 et 10 mg O_2.L^{-1}.

⇨ Donner les chutes de burette correspondantes.
⇨ Calculer les valeurs d'IMn correspondantes à des chutes de burette de 1 et 25 mL.
⇨ Calculer le reliquat de permanganate (encore présent) dans la solution dosée si IMn est égal à 10 mg O_2.L^{-1}.
Données : - $V_0 = 0{,}1$ mL - V_1 = chute de burette - $V_2 = 5$ mL

Chutes de burette

On a $IMn = 16\dfrac{(V_1 - V_0)}{V_2} = \dfrac{16}{5}(V_1 - 0{,}1) = 3{,}2V_1 - 0{,}32$ donc $V_1 = \dfrac{IMn + 0{,}32}{3{,}2}$

Si IMn = 0,5 mgO_2.L^{-1} ⇒ $V_1 = \dfrac{0{,}82}{3{,}2} = 0{,}25$ mL et si IMn = 10 mgO_2.L^{-1} ⇒ $V_1 = \dfrac{10{,}32}{3{,}2} = 3{,}2$ mL

Calcul valeurs IMn

Si $V_1 = 1$ mL ⇒ $IMn = 16\dfrac{(1 - 0{,}1)}{5} = 2{,}88$ mg O_2.L^{-1}

Si $V_1 = 25$ mL ⇒ $IMn = 16\dfrac{(25 - 0{,}1)}{5} = 80$ mg O_2.L^{-1} ce qui est impossible car V_1 max = 5 mL

Calcul reliquat

Si IMn = 10 mg O_2.L^{-1} ⇒ $V_1 = 3{,}2$ mL

Si matières organiques sont nulles, on retrouve le V_1 correspond à l'étalonnage du $KMnO_4$ soit 5 mL.

On peut écrire consommation $KMnO_4 = \dfrac{V_1 réel}{V_1 max} = \dfrac{3{,}2}{5} = 0{,}64 = 64$ %

Le reliquat est donc égal à 100 – 64 = 36 %

3.5 Selon la norme NF EN 1899, la DBO_n exprimée en mgO_2.L^{-1} est donnée par l'expression suivante :

$$DBO_n = \left[(C_1 - C_2) - \left(\frac{V_t - V_e}{V_t}\right)(C_3 - C_4)\right]\frac{V_t}{V_e}$$

⇨ En reprenant les notations de la norme, démontrer cette formule.

Les notations de la norme sont :

- C_1 : concentration d'O_2 dissous dans une des solutions d'essai à t = 0
- C_2 : concentration d'O_2 dissous de cette solution d'essai après n jours
- C_3 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc à t = 0
- C_4 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc après n jours

• V_e : volume d'échantillon • V_t : volume total de l'essai • V_d : volume d'eau de dilution

On pose les paramètres suivants :
• X_0 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 0
• X_5 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 5 jours

On peut écrire en considérant les quantités de dioxygène :

Quantité O_2 essai = quantité O_2 échantillon + quantité O_2 eau de dilution notée (1)

Au moment du remplissage (1) s'écrit $C_1V_t = X_0V_e + C_3V_d \Rightarrow X_0 = \frac{C_1V_t}{V_e} - \frac{C_3V_d}{V_e}$

Au bout de cinq jours (1) s'écrit $C_2V_t = X_5V_e + C_4V_d \Rightarrow X_5 = \frac{C_2V_t}{V_e} - \frac{C_4V_d}{V_e}$

Or, la consommation de dioxygène de l'échantillon est donnée par l'expression $X_0 - X_5$ notée (2)

$$(2) \Rightarrow X_0 - X_5 = \left(\frac{C_1V_t}{V_e} - \frac{C_3V_d}{V_e}\right) - \left(\frac{C_2V_t}{V_e} - \frac{C_4V_d}{V_e}\right) = \frac{V_t}{V_e}(C_1 - C_2) - \frac{V_d}{V_e}(C_3 - C_4) = DBO_5$$

avec $V_t = V_e + V_d$ donc $V_d = V_t - V_e$

$$(2) \Rightarrow DBO_5 = \frac{V_t}{V_e}(C_1 - C_2) - \left(\frac{V_t - V_e}{V_e}\right)(C_3 - C_4)$$

On multiplie le 2ème membre de l'expression par le rapport $\frac{V_t}{V_t}$ pour permettre la factorisation par $\frac{V_t}{V_e}$

$$(2) \Rightarrow DBO_5 = \frac{V_t}{V_e}(C_1 - C_2) - \left(\frac{V_t - V_e}{V_e}\right)(C_3 - C_4)\frac{V_t}{V_t} = \frac{V_t}{V_e}\left[(C_1 - C_2) - \left(\frac{V_t - V_e}{V_t}\right)(C_3 - C_4)\right]$$

3.6 Selon l'ancienne norme, la DBO_n exprimée en $mgO_2.L^{-1}$ était donnée par l'expression suivante : $DBO_5 = F(T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5)$.

⇨ Démontrer cette expression littérale en posant les paramètres suivants :
- T_0, T_5 : teneur en O_2 dissous de la solution d'essai à t = 0 et t = 5 jours
- $F = \frac{V_t}{V_e}$ avec V_t = volume flacon V_e = volume échantillon V_d = volume eau dilution
- D_0, D_5 : teneur en O_2 dissous de l'eau de dilution à t = 0 et t = 5 jours

---

On pose les paramètres suivants :
• X_0 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 0
• X_5 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 5 jours
• Quantité O_2 essai = quantité O_2 échantillon + quantité O_2 eau de dilution notée (1)

Au moment du remplissage à t = 0, (1) s'écrit : $T_0V_t = X_0V_e + D_0V_d \Rightarrow X_0 = \frac{T_0V_t - D_0V_d}{V_e}$

Au bout de cinq jours, (1) s'écrit : $T_5V_t = X_5V_e + D_5V_d \Rightarrow X_5 = \frac{T_5V_t - D_5V_d}{V_e}$

Or, la consommation de dioxygène de l'échantillon est donnée par l'expression $X_0 - X_5$ notée (2)

$$(2) \Rightarrow X_0 - X_5 = \frac{T_0V_t - D_0V_d - T_5V_t + D_5V_d}{V_e} = \frac{V_t}{V_e}(T_0 - T_5) - (D_0 - D_5)\frac{V_d}{V_e} = DBO_5$$

avec $\frac{V_d}{V_e} = \frac{V_t - V_e}{V_e} = \frac{V_t}{V_e} - 1 = (F - 1)$ et $\frac{V_t}{V_e} = F$

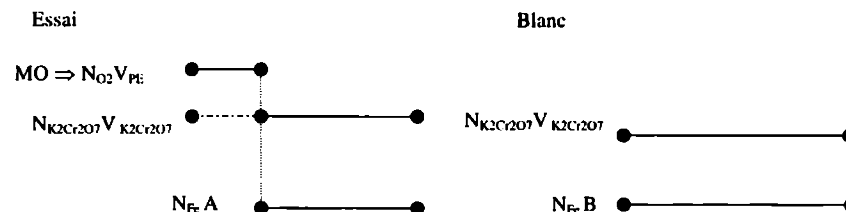
En conséquence, on peut écrire que $DBO_5 = F(T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5)$.

3.7 Un vieux grimoire de chimie indique une méthode de détermination de la DCO non normalisée mais utilisant les mêmes réactifs à des concentrations spécifiques. La DCO se calcule à partir de l'expression suivante : DCO = 4 (B – A) en mg $O_2.L^{-1}$.

⇨ Démontrer cette expression littérale.

Données : Le volume de prise d'essai noté V_{PE} est de 50 mL. On ajoute 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ à 0,008 $mol.L^{-1}$ et 10 mL d'H_2SO_4 concentré avec catalyseurs puis on porte à ébullition pendant 2 heures. On dose avec une solution de sels de Mohr à 0,025 $mol.L^{-1}$. On réalise un essai et un blanc dont les volumes à l'équivalence sont notés A et B.

Le schéma réactionnel peut se représenter sous la forme suivante :



En considérant l'essai, on peut écrire :
$\Rightarrow N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} = N_{O2}V_{PE} + N_{Fe}A$ donc $N_{O2}V_{PE} = N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} - N_{Fe}A$ (1) en Equivalents

En considérant le blanc, on peut écrire : $N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} = N_{Fe}B$

(1) $\Rightarrow N_{O2}V_{PE} = N_{Fe}B - N_{Fe}A$ donc $N_{O2} = \frac{1}{V_{PE}}(N_{Fe}B - N_{Fe}A) = \frac{1}{V_{PE}}N_{Fe}(B - A)$ en Equivalents

L'équation $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ permet d'avoir la relation entre N_{O2} et M_{O2} soit $N_{O2} = 4M_{O2}$
De plus, on a $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \Rightarrow N_{Fe} = M_{Fe}$

$$(1) \Rightarrow [O_2] = \frac{1}{4}\frac{1}{V_{PE}}[Fe^{2+}](B - A) \text{ en mol.L}^{-1} = DCO$$

Pour passer en $mgO_2.L^{-1}$, on multiplie (1) par la masse molaire d'O_2 soit 32 et par 1000

$$(1) \Rightarrow DCO = \frac{1}{4}\frac{1}{V_{PE}}32.1000.[Fe^{2+}](B - A) \text{ en mgO}_2.L^{-1}$$ avec $[Fe^{2+}] = 0,025$ $mol.L^{-1}$ et $V_{PE} = 50$ mL

$$(1) \Rightarrow DCO = \frac{1}{4}\frac{1}{50}32.1000.0,025.(B - A) = 4(B - A) \text{ en mg O}_2.L^{-1}$$

3.8 Des mesures de la pollution carbonée d'échantillons issus d'une station d'épuration urbaine ont donné les chutes de burette consignées dans le tableau qui suit.

Eau brute	Eau traitée	Blanc	Etalon	Etalonnage
3,8	9,6	9,9	8,95	10

➪ Calculer la concentration de la solution dosante de sels de Mohr.
➪ Vérifier la validité des mesures de la DCO.
➪ Calculer les DCO eau brute et eau traitée. En déduire le rendement d'élimination.
➪ Déterminer les dilutions à réaliser sur les échantillons pour mesurer la DBO_5.
Données : - $V_0 = 0,1$ mL - V_1 = chute de burette - $V_2 = 5$ mL

Concentration de la solution de sels de Mohr

$V_{étalonnage} = 10$ mL $\Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{1,2}{V} = 0,12$ mol.L^{-1}. Cette valeur permet de simplifier l'expression de la DCO comme suit :

$$\Rightarrow DCO = 8000\frac{[Fe^{2+}](V_1 - V_2)}{V_0} = DCO = 8000\frac{0,12(V_1 - V_2)}{10} = 96(V_1 - V_2) \text{ en mg } O_2.L^{-1}$$

Conformité de la mesure

• $V_{blanc} = 9,9$ mL or la limite est de 9,5 mL ⇒ conforme pour ce paramètre
• $V_{étalon} = 8,95$ mL ⇒ $DCO = 96(9,9 - 8,95) = 91$ mg $O_2.L^{-1}$
pour une valeur attendue de 100 mg $O_2.L^{-1}$ ± 4% soit une valeur comprise entre 96 et 104 mg$O_2.L^{-1}$
⇒ non conforme
En conclusion, les mesures ne sont pas conformes.

Valeurs des échantillons

• $DCO_{EB} = 96(9,9 - 3,8) = 585$ mg $O_2.L^{-1}$ • $DCO_{ET} = 96(9,9 - 9,6) = 29$ mg $O_2.L^{-1}$

Soit un rendement de $\frac{DCO_{EB} - DCO_{ET}}{DCO_{EB}} = \frac{585 - 29}{585} = 95,1$ %

Dilutions pour détermination DBO_5

Ici, on a une ERU, le rapport de biodégradabilité k compris entre 2 et 3, soit une DBO_5 attendue égale de 33,3 à 50 % de la valeur de la DCO. On prendra 50 %.

⇒ DBO_{5EB} attendue de 292 mg $O_2.L^{-1}$ pour un max consommable de 5 mg.L^{-1} ⇒ dilution au $\frac{1}{60}$

à encadrer par des dilutions au $\frac{1}{100}$ et au $\frac{1}{50}$ par exemple.

⇒ DBO_{5ET} attendue de 29 mg $O_2.L^{-1}$ pour un max consommable de 5 mg.L^{-1} ⇒ dilution au $\frac{1}{6}$

à encadrer par des dilutions au $\frac{1}{10}$ et au $\frac{1}{5}$ par exemple.

Chapitre IV

DURETE

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations des cations alcalino-terreux (sels de calcium et de magnésium). Il s'agit d'un dosage complexométrique dont la solution dosante est un sel disodique d'acide éthylène diamine tétraacétique : l'EDTA (dihydrogénoéthylènediaminetétraacétate de sodium).

On distingue respectivement :

- la dureté totale ou titre hydrotimétrique total THT somme des concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+},
- la dureté magnésienne (titre magnésien TMg) correspondant à la teneur en ions Mg^{2+},
- la dureté calcique ou titre calcique TCa correspondant à la concentration en ions Ca^{2+},
- la dureté permanente issue de l'association des ions calcium et magnésium avec les anions Cl^-, SO_4^{2-} ou NO_3^-,
- la dureté temporaire provenant de la combinaison des Ca^{2+} et Mg^{2+} avec les ions HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^-.

1. METHODE D'ANALYSE

1-1. Domaine d'application – Réactifs

Les déterminations de la concentration des seuls ions calcium (NF T 90-016) et de la dureté totale (NF T 90-003) sont applicables aux eaux souterraines, de surface et de boisson. Par contre, ces méthodes sont inadaptées à l'eau de mer (concentration). La limite inférieure de dosage est dans les deux cas de 0,05 mmol.L^{-1} et la limite supérieure pour le TCa et le THT est respectivement de 2,5 et 3,6 mmol.L^{-1}. La solution dosante est de l'EDTA de concentration 0,01 mol.L^{-1}. La réalisation du THT nécessite le NET comme indicateur et un pH de 10 (solution NH_4Cl dans NH_3 à 25 % additionné d'EDTA-Mg). Le TCa demande pour sa part l'indicateur Patton-Reeder et un pH réactionnel de 12 (solution NaOH à 2 mol.L^{-1}).

1-2. Mode opératoire

Le protocole pour la détermination (THt et TCa) est consigné dans le tableau 1.

Titre hydrotimétrique total noté THt NF T 90-003	Titre calcique noté TCa NF T 90-016
➔ Volume de prise d'essai de 50 mL noté V_1	➔ Volume de prise d'essai de 50 mL noté V_1
➔ Ajouter 2 mL de tampon 10 et une pointe de spatule de NET	➔ Ajouter 2 mL de tampon 12 et une pointe de spatule de Patton-Reeder
➔ Titrer avec la solution d'EDTA 0,01 M jusqu'à la disparition de toute nuance rouge	➔ Titrer avec la solution d'EDTA 0,01 M jusqu'à la couleur bleue
➔ Noter le volume V_2 d'EDTA versé	➔ Noter le volume V_2 d'EDTA versé

***Tableau 1** : Réalisation de la mesure des THt et TCa*

Il est à noter qu'en cas de difficulté d'appréciation du point d'équivalence (virage) lors d'un essai de détermination du THt, on peut verser un volume d'EDTA inférieur de 0,5 mL à celui du premier dosage, additionner 4 mL de tampon et le NET puis titrer au goutte à goutte. Il faut que le différentiel entre les deux chutes de burette soit inférieur à 0,2 mL. Dans le cas contraire, le dosage d'un troisième échantillon est indispensable. Les ions métalliques (fer, manganèse) peuvent interférer lors du dosage et donner un résultat en excès.

En cas d'une forte concentration en magnésium ($[Mg^{2+}] > 10\ \%\ [Ca^{2+}]$), la mesure normalisée du TCa qui implique la précipitation de $Mg(OH)_2$ est déconseillée car une coprécipitation de $Ca(OH)_2$ est possible. En conséquence, le titrage doit être réalisé avec de l'EGTA (acide triéthylèneglycolbis(2-aminoéthyl-éther)N,N,N',N'-tétraacétique) et avec comme indicateur le zincon. En effet, le pK_D de EGTA-Ca est égal à 11 comparativement au pK_D de EGTA-Mg qui est de l'ordre de 5. Les ions magnésium ne réagissent donc pas avec l'EGTA.

1-3. Expression des résultats

Titre hydrotimétrique total noté THt	Titre calcique noté TCa
$[Ca^{2+} + Mg^{2+}] = \frac{[EDTA]V_2}{V_1} \cdot 1000$ en mmol.L^{-1}	$[Ca^{2+}] = \frac{[EDTA]V_2}{V_1} \cdot 1000$ en mmol.L^{-1}

***Tableau 2** : Expression des THt et TCa*

Le TMg s'exprime en faisant la soustraction (THt – Tca) car THt est égal à la somme de TMg et TCa. Le THt s'exprime en mmol.L^{-1}, en mEq.L^{-1} ou en °F de calcium et magnésium, jamais en mg.L^{-1}. En effet, il faudrait connaître la répartition entre TMg et TCa pour pouvoir le faire.

2. IMPORTANCE DE LA DURETE

La valeur du THt permet de quantifier la "dureté" d'une eau. On peut en répartir les différents types à l'aide du tableau 3.

7°F < THt < 14°F	Eau douce	**20°F < THt < 30 °F**	Eau assez dure
14°F < THt < 20°F	Eau moyennement douce	**THt > 30°F**	Eau très dure

***Tableau 3** : Relations entre dureté et THt*

Le terme "douce" s'entend dans le cas présent par une faible concentration en calcium et magnésium et non l'opposé d'une eau salée.

Une trop faible valeur inhibe la formation d'une couche interne de calcaire (couche de Tillmans) protectrice contre la corrosion au niveau des canalisations. A l'inverse, une forte concentration d'ions calcium et magnésium peut provoquer un entartrage d'autant plus important que la température atteint 55°C. Elle pose également problème lors de l'utilisation de savons et détergents. En effet, la dureté fut définie comme la mesure de la capacité d'une eau à consommer le savon. En France, le degré français fut donné comme correspondant à 10 mg $CaCO_3$.L^{-1}. Le pouvoir détersif chute et la mousse ne se forme plus. Une eau dure peut provoquer une consommation supplémentaire de 100 g de savon par m^3 d'eau et par °F car on assiste à une précipitation des savons par formation de sels de calcium insolubles et inactifs. Cela peut entraîner une cuisson difficile des légumes par formation de pectates insolubles.

Les process d'élimination consistent en un échange ionique sur résine cationique régénérée par le chlorure de sodium ou en un adoucissement à la chaux. Le premier procédé est particulièrement adapté aux particuliers. Certains commerciaux peu scrupuleux n'hésitent pas à convaincre l'usager de la non potabilité de son eau par l'addition de quelques gouttes de soude qui a pour effet de précipiter les ions afin de provoquer un trouble chimique dans le tube et psychologique chez le client. Vendre est quelquefois à ce prix !. Il faut noter que suite à une déminéralisation, il est recommandé d'obtenir au final une eau dont le THT soit compris entre 10 et 15 °F.

La quasi-totalité des eaux naturelles présente des sels de calcium dont l'existence est due à la nature géologique des terrains traversés. L'ion Ca^{2+} est libéré par les roches calcaires suite à l'action du CO_2 dissous présent dans les eaux de pluie ou de ruissellement. La teneur calcique varie de 1 à 150 mg.L^{-1} selon la nature des terrains.

Très pauvres	Pauvres	Moyennes	Riches
2 mg.L^{-1}	2 à 6 mg.L^{-1}	6 à 30 mg.L^{-1}	30 à 70 mg.L^{-1}

***Tableau 4** : Classification des eaux selon leur concentration en Ca^{2+}*

Pour des concentrations inférieures au degré français, la croissance de certains mollusques et des crustacés est perturbée du fait de la difficulté à construire leur exosquelette (carapace) à partir de $CaCO_3$. Au delà de 80 mg.L^{-1}, des concrétions calcaires se développent sur les supports disponibles (cailloux, roches…) et freinent toute installation de biofilm épurateur.

La teneur en Mg^{2+} des cours d'eau est comprise entre 5 et 10 mg.L^{-1}. Cette concentration est inférieure à celle du calcium. En effet, si les mécanismes à l'origine du Mg^{2+} sont identiques (attaque par le CO_2 dissous, dissolution) les roches magnésiennes présentent une plus faible proportion. En l'occurrence, le rapport $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ est très généralement inférieur à 1 dans les eaux naturelles. De fortes teneurs en cet ion provoquent les mêmes problèmes que le calcium. Son absence est un facteur limitant de la photosynthèse car il est partie prenante de la constitution et du fonctionnement de la chlorophylle. En effet, l'ion Mg^{2+} est au centre du noyau tétrapyrrolique d'ailleurs semblable à l'hème avec son ion Fe^{2+} dans le cas de l'hémoglobine.

Le calcium et le magnésium sont indispensables à la santé. Les ions Ca^{2+} ont un rôle essentiel dans la coagulation, dans la perméabilité membranaire, dans la contraction musculaire et dans la minéralisation des os et des dents. Ils sont à hauteur de 99% stockés dans les os sous forme de sels de phosphate. Les besoins en Ca^{2+} sont liés à ceux en phosphore selon le rapport Ca/P proche de l'unité. Pour un adulte, un apport de 800 mg par jour est conseillé (produits laitiers, légumes et fruits secs, sardines en boîte…).

Les ions Mg^{2+} sont indispensables pour le bon fonctionnement du myocarde ainsi que pour la neurotransmission et enfin pour activer certains enzymes du métabolisme glucidique et protéique. Une quantité de 350 mg par jour est requise pour un adulte. Les aliments riches en magnésium ont été cités précédemment en y ajoutant les céréales.

Les apports de ces deux ions sont principalement alimentaires mais on peut conseiller une eau minérale naturelle riche en calcium si l'on consomme peu de produits laitiers. Attention à la teneur en ions sulfate qui ont tendance à augmenter la fuite urinaire du calcium. Le coefficient d'absorption intestinale du calcium est de l'ordre de 40 %. Il faut également savoir qu'une eau riche en magnésium et sulfate peut avoir un effet laxatif. L'association HCO_3^-

$/Ca^{2+}$ favorise la rétention du calcium au niveau osseux ce qui donne un avantage aux eaux gazeuses.

Eaux plates	Minéralisation totale	$[Ca^{2+}]$	$[Mg^{2+}]$	$[SO_4^{2-}]$
Contrex	2078	468	74,5	1121
Courmayeur	2278	579	59	1420
Hépar	2513	549	119	1530
Saint Amand	2225	528	78	1342
Eaux gazeuses				
Rozana	3022	301	160	230
San pellegrino	948	179	52	445
Vernière	1226	168	68	

Les valeurs sont exprimées en mg.L^{-1}

***Tableau 5** : Teneurs ioniques de quelques eaux minérales naturelles*

La réglementation indique qu'une eau minérale naturelle peut se dire calcique si la concentration en calcium est supérieure à 150 mg.L^{-1}, magnésienne si la teneur en magnésium excède 50 mg.L^{-1} et sulfatée si la $[SO_4^{2-}]$ est au-delà de 200 mgL^{-1}.

La dureté carbonatée ou temporaire peut être approchée par la mesure du TAC. Cette dureté est éliminée par chauffage avec départ de dioxyde de carbone selon l'équation chimique suivante : $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$. La dureté permanente ($CaCl_2$; $MgSO_4$; $Ca(NO_3)_2$...) est déduite de la différence entre le THt et le TAC.

EXERCICES

4.1 Soit l'analyse d'un échantillon d'eau dont les valeurs en mEq.L^{-1} des différents paramètres sont données dans le tableau ci-dessous :

Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	F^-	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
0,3	0,12	0,32	0,007	1	2,6	0,64

➪ Déterminer les différentes types de dureté en donnant les résultats en mg.L^{-1}, en °F de l'espèce chimique concernée et de $CaCO_3$.

Par définition, on a $1\ Eq_X = \frac{MM_X}{ValenceX}$; 1 mEq.L^{-1} = 10^{-3} Eq.L^{-1} et 1°F = 1/5 mEq

$\Rightarrow 1\ Eq_{Ca} = \frac{40}{2} = 20$ g.L^{-1} ; 1 mEq_{Ca}.L^{-1} = 20 mg.L^{-1} et 1°F_{Ca} = 20/5 = 4 mg.L^{-1} = 0,1 mmol.L^{-1}

Les mêmes calculs peuvent être réalisés pour le magnésium (12 g.L^{-1} ; 12 mg.L^{-1} ; 2,4 mg.L^{-1} ; 0,1 mmol.L^{-1}) et pour le carbonate de calcium (50 g.L^{-1} ; 50 mg.L^{-1} ; 10 mg.L^{-1})

THt = TCa + TMg = 2,6 + 0,64 = 3,24 mEq.L^{-1} = 16,2 °F de Ca^{2+} et Mg^{2+} = 162 mg.L^{-1} de $CaCO_3$
TCa = $[Ca^{2+}]$ = 2,6 mEq.L^{-1} = 13 °F = 52 mg.L^{-1} = 130 mg.L^{-1} de $CaCO_3$
TMg = $[Mg^{2+}]$ = 0,64 mEq.L^{-1} = 3,2 °F = 7,68 mg.L^{-1} = 32 mg.L^{-1} de $CaCO_3$

On peut approximativement évaluer la dureté permanente par la somme des ions Cl^-, NO_3^- et SO_4^{2-}.

Dureté permanente (D_P) = $[Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}]$ = 0,74 mEq.L^{-1} = 3,7 °F de Ca^{2+} et Mg^{2+}

Dureté temporaire = dureté totale (THt) - D_P = 2,5 mEq.L^{-1} = 12,5 °F de Ca^{2+} et Mg^{2+}

4.2 Les données des normes de dosage des ions calcium sont les suivantes : solution EDTA à 0,01 moL.L^{-1} ; volume de prise d'essai de 50 mL ; 2 mL de solution tampon 12 ; indicateur. Selon la norme, les limites de dosage sont 0,05 et 2,5 mmol.L^{-1}.

➪ Ecrire la relation littérale du dosage.

➪ Calculer les limites pour des chutes de burette de 1 et 25 mL (sans dilution).

➪ Calculer les correspondances en mL de chute de burette et en mmol.L^{-1} des limites de dosage données par la norme.

Relation littérale



$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = (CaY^{2-}) + 2\ H^+ \qquad \text{avec } nEDTA = nCa^{2+} \quad (1)$$

$$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{[EDTA]V_{BURETTE}}{V_{PE}} \text{ en mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Ca^{2+}] = \frac{[EDTA]V_{BURETTE}}{V_{PE}} 1000.40 \text{ en mg.L}^{-1}$$

Calcul limites de dosage

Pour $V_{BURETTE}$ = 1 mL $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{0,01}{50}$ = 0,2 mmol.L^{-1} = 8 mg.L^{-1}

Pour $V_{BURETTE}$ = 25 mL $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{0,01}{50}$ 25 = 5 mmol.L^{-1} = 200 mg.L^{-1}

Calcul correspondances

Si $[Ca^{2+}]$ = 0,05 mmol.L^{-1} (2 mg.L^{-1}) $\Rightarrow V_{BURETTE}$ = 0,25 mL
Si $[Ca^{2+}]$ = 2,5 mmol.L^{-1} (100 mg.L^{-1}) $\Rightarrow V_{BURETTE}$ = 12,5 mL

Il est à noter que la norme précise de réaliser une dilution si $[Ca^{2+}]$ > 100 mg.L^{-1}.

4.3 On étudie le déplacement mutuel des complexes lors de l'addition d'ions calcium dans une solution contenant le complexe Mg-EDTA.
➪ Montrer que les ions Ca^{2+} déplacent les ions Mg^{2+} du complexe préalablement formé.

Données : $pK_{DCa} = 10,7$ $\quad pK_{DMg} = 8,7$ $\quad [Ca]_{TOTALE} = [Mg]_{TOTALE} = c$

Après addition du calcium, si le magnésium est déplacé du complexe alors la concentration des Ca^{2+} libres sera inférieure à celle des Mg^{2+} libres.

On a $pK_{DCa} > pK_{DMg} = 8,7 \Rightarrow K_{DCa} < K_{DMg} \Rightarrow \frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} < \frac{[Mg^{2+}][Y^{4-}]}{[MgY^{2-}]}$ (1)

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}][MgY^{2-}] < [Mg^{2+}][CaY^{2-}]$

Avec $[Ca]_{TOTALE} = [Ca^{2+}] + [CaY^{2-}] = [Mg]_{TOTALE} = [Mg^{2+}] + [MgY^{2-}] = c$ (2)
$(2) \Rightarrow [CaY^{2-}] = c - [Ca^{2+}]$ et $[MgY^{2-}] = c - [Mg^{2+}]$

On remplace dans l'équation (1), on obtient :

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}](c - [Mg^{2+}]) < [Mg^{2+}](c - [Ca^{2+}])$

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}]c - [Ca^{2+}][Mg^{2+}] < [Mg^{2+}]c - [Mg^{2+}][Ca^{2+}]$

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}] < [Mg^{2+}]$

Pour une concentration en magnésium et calcium identique, la concentration en ions calcium libres à la fin de la réaction est inférieure à celle des ions magnésium libres. Il faut donc que la concentration en calcium complexé soit supérieure à celle du complexe magnésien. Cela confirme que le complexe Ca-EDTA est plus stable que Mg-EDTA, en l'occurrence d'un facteur 100.

4.4 On utilise une solution d'EDTA à N/75. On verse 18 mL pour le dosage à pH 10. La même expérience faite à pH 12 donne une chute de burette de 8 mL pour un volume de prise d'essai de 50 mL. La mesure du TAC correspond à un volume de 5 mL avec H_2SO_4 à 0,04 N pour un échantillon de 100 mL.

➪ Donner l'expression littérale qui donne la dureté de cette eau.

➪ Donner les résultats en °F, en $mg.L^{-1}$ et en $mmol.L^{-1}$ de Ca^{2+} et Mg^{2+}.

➪ Donner la dureté carbonatée et non carbonatée en expliquant la différence.

Expression littérale

En utilisant les normalités, on peut écrire : $THt.V_{PE} = N_{EDTA}.V_{BURETTE}$ (1)

$(1) \Rightarrow THt = \frac{N_{EDTA}}{V_{PE}} V_{BURETTE}$ en $Eq.L^{-1}$ avec $N_{EDTA} = 1/75 = 0,0133$ et $V_{PE} = 50$ mL

$(1) \Rightarrow THt = \frac{0,0133}{50} V_{BURETTE} = 0,267.10^{-3} V_B$ en $Eq.L^{-1} = 0,267 V_B$ en $mEq.L^{-1} \Rightarrow THt = 1,33 V_B$ en °F

En utilisant les molarités, on a $[EDTA] = N_{EDTA}/2 = 0,0133/2 = 0,00665$ et $1°F = 10^{-4}$ $mol.L^{-1}$
Donc $THt = \frac{[EDTA]}{V_{PE}} V_B = \frac{0,00665}{50} V_B = 1,33.10^{-4} V_B$ en $mol.L^{-1} = 1,33\ V_B$ en °F
Les mêmes démonstrations peuvent être menées pour le TCa pour obtenir les mêmes expressions.

Résultats THt et TCa

	$mmol.L^{-1}$	°F	$mg.L^{-1}$
THt	2,394	23,94	-
TCa	1,064	10,64	42,5
TMg	1,33	13,3	31,92

Le THt est mesuré à pH 10 et le TCa à pH 12. Le TMg est calculé à partir de la différence entre THt et TCa. Le THt ne doit pas s'exprimer en $mg.L^{-1}$

Dureté carbonatée ou non carbonatée

On peut quantifier approximativement la dureté carbonatée par la mesure du TAC ou A_T. On peut donc écrire :

$TACV_{PE} = NH_2SO_4VB \Rightarrow TAC = \frac{N_{H2SO4}}{V_{PE}} V_B = \frac{0,04}{100} V_B$ en $Eq.L^{-1} = 0,4\ V_B$ en $mEq.L^{-1} = 2V_B$ en °F
Soit TAC = 10 °F soit 122 $mg.L^{-1}$ d'HCO_3^- soit 2 $mEq.L^{-1}$

On a dureté carbonatée = TAC = 10 °F soit un dépôt possible de 100 $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$

dureté permanente = dureté totale – dureté carbonatée = 24 – 10 = 14 °F soit 2,8 $mEq.L^{-1}$

4.5 L'analyse d'une eau donne une concentration de 12 $mmol.L^{-1}$ de Ca^{2+} et de 5 $mmol.L^{-1}$ de Mg^{2+}.

➪ Calculer les différents types de dureté de cet échantillon en $mg.L^{-1}$, $mEq.L^{-1}$ et en °F.

➪ En reprenant les données de la norme, calculer les chutes de burette correspondant aux types de dureté.

Types de dureté

- $[Ca^{2+}] = 12$ $mmol.L^{-1}$ = 480 $mg.L^{-1}$ = 120 °F = 24 $mEq.L^{-1}$
- $[Mg^{2+}] = 5$ $mmol.L^{-1}$ = 120 $mg.L^{-1}$ = 50 °F = 10 $mEq.L^{-1}$

Volumes de chute de burette

On a $[Ca^{2+}] = \frac{[EDTA]}{V_{PE}} V_{EDTA} \Rightarrow V_{EDTA} = \frac{[Ca^{2+}]}{[EDTA]} V_{PE} = \frac{12.10^{-3}}{0,01} \cdot 50 = 60$ mL

En conséquence, il y a eu dilution d'au moins au 1/5 (limite max 2,5 $mmol.L^{-1}$ soit 100 $mg.L^{-1}$ soit une chute de burette de 12,5 mL selon la norme).

$[Mg^{2+}] = \frac{[EDTA]}{V_{PE}} V_{EDTA} \Rightarrow V_{EDTA} = \frac{[Mg^{2+}]}{[EDTA]} V_{PE} = \frac{5.10^{-3}}{0,01} \cdot 50 = 25$ mL

La teneur en Mg^{2+} est connue par le THt, soit ici une chute de burette de (60 + 25) = 85 mL. Or, selon la norme NF T 90-003, le maximum dosable est de 3,6 $mmol.L^{-1}$.

4.6 La norme NF T 90-016 (détermination de la concentration en calcium) indique l'addition de 2 mL d'un tampon de pH 12 (solution NaOH) à tout échantillon d'eau à analyser.

➪ Ecrire l'équation de la réaction chimique mise en jeu.

➪ Calculer la valeur de pH à partir de laquelle un précipité se forme.

⇨ Calculer la concentration en ions Mg^{2+} à pH 12. En déduire le ratio entre $[Mg^{2+}]$ libres après réaction et $[Mg^{2+}]$ initiale.

Données : $[Mg^{2+}]$initiale = 2.10^{-3} mol.L^{-1} $K_S(Mg(OH)_2) = 6.10^{-12}$

Equation de réaction : $Mg^{2+} + 2\,OH^- = Mg(OH)_2$

Valeur de pH de formation de $Mg(OH)_2$

On a $K_S = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\dfrac{K_S}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\dfrac{6.10^{-12}}{2.10^{-3}}} = 5{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}

Avec $Ke = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \dfrac{K_e}{[OH^-]} = \dfrac{10^{-14}}{5{,}5.10^{-5}} = 1{,}82.10^{-10}$ mol.L^{-1} $\Rightarrow$ pH = 9,7

Concentration Mg^{2+} à pH 12

A pH = 12, on a $[H_3O^+] = 10^{-12}$ mol.L^{-1} donc $[OH^-] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Avec $[Mg^{2+}]_{LIBRES} = \dfrac{K_S}{[OH^-]^2} = \dfrac{6.10^{-12}}{10^{-4}} = 6.10^{-8}$ mol.L^{-1}

Le ratio entre la concentration des Mg^{2+} libres après précipitation ramené à la concentration initiale donne une valeur de 33000 ce qui correspond à 1 ion libre sur 33000 libres avant addition de soude. Le pH 12 permet de précipiter les ions Mg^{2+} pour ne doser qu'exclusivement le calcium. Cette méthode a ces limites si la concentration en magnésium est trop élevée en l'occurrence $[Mg^{2+}]$ supérieure à 10 % de celle des ions calcium. Il faut changer de ligand en utilisant l'EGTA et le zincon comme indicateur.

4.7 Soit l'équation suivante : $Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-}$

⇨ Ecrire la relation littérale liant la constante de dissociation et les concentrations des différentes espèces chimiques sous la forme A = B + logC.

On a $K_D = \dfrac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} \Rightarrow [Y^{4-}] = \dfrac{K_D[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]} \rightarrow \log[Y^{4-}] = \log K_D + \log\dfrac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]}$

Or, on définit $pK_D = -\log K_D$ et de même $pY^{4-} = -\log[Y^{4-}]$ = pLigand = pL

On a donc : $-\log[Y^{4-}] = -\log K_D - \log\dfrac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]} \Rightarrow$ $pL = pK_D + \log\dfrac{[Ca^{2+}]}{[CaY^{2-}]}$ (1)

Cette expression est tout à fait comparable à $pH = pKa + \log\dfrac{[A^-]}{[AH]}$

A partir de l'expression (1), on peut définir les domaines de prédominance respectifs des différentes espèces chimiques :

- si $pL = pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] = [CaY^{2-}]$
- si $pL > pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] > [CaY^{2-}]$
- si $pL < pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] < [CaY^{2-}]$

4.8 On verse par erreur un peu de solution de baryum (Ba^{2+}) dans un échantillon d'eau dont on a dosé la teneur en calcium par de l'EDTA.

⇨ Ecrire la relation prépondérante qui va se dérouler.

⇨ Calculer la concentration d'EDTA libre dans l'échantillon.

Données : $[CaY^{2-}] = [Ba^{2+}]$ $K_{DCa} = 10^{-10,7}$ $K_{DBa} = 10^{-7,8}$

Relation prépondérante : $CaY^{2-} + Ba^{2+} = BaY^{2-} + Ca^{2+}$

Concentration EDTA libre :

On a $K_1 = \dfrac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]}$ et $K_2 = \dfrac{[Ba^{2+}][Y^{4-}]}{[BaY^{2-}]}$

Avec $K_1K_2 = \dfrac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]}\dfrac{[Ba^{2+}][Y^{4-}]}{[BaY^{2-}]}$ avec $[CaY^{2-}] = [Ba^{2+}]$ donc $[BaY^{2-}] = [Ca^{2+}]$ (1)

(1) $\Rightarrow$ $K_1K_2 = [Y^{4-}]^2$ (après simplification)

(1) $\Rightarrow$ $-\log Y^{4-} = \dfrac{1}{2}(-\log K_1 - \log K_2)$ donc $pL = \dfrac{1}{2}(pK1 + pK2) = \dfrac{1}{2}(10{,}7 + 7{,}8) = 9{,}2$

On peut conclure que la concentration d'EDTA libre sera de $10^{-9,2}$ mol.L^{-1}. La réaction prépondérante est du complexe le moins stable vers l'accepteur le plus fort.

4.9 On dissous 2 g de tartre ($CaCO_3$) dans 5 L d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On dose ensuite la teneur en ions calcium de cette solution par la norme NF T 90-016.
On obtient une chute de burette de 16 mL d'EDTA.

⇨ Calculer la masse d'ions Ca^{2+} présents dans la solution.

⇨ Calculer les masses réelles et théoriques de calcium présentes dans les 2 g de l'échantillon.

⇨ Déterminer le pourcentage de pureté de l'échantillon de calcaire.

Masse d'ions calcium

$[Ca^{2+}] = \dfrac{[EDTA]Vol_{EDTA}}{Vol_{PE}} = \dfrac{0{,}01.16}{50}.1000.40{,}01 = 144$ mg.L^{-1}

Masse réelle de calcium

On a 144 mg.L^{-1} de Ca^{2+} soit pour 5 litres $\Rightarrow$ 144.5 = 720 mg d'ions calcium

Masse théorique de calcium

On a 2 g de $CaCO_3$ dans 5 litres ⇒ 0,4 g de $CaCO_3$ par litre soit 0,004 $mol.L^{-1}$
Ce qui correspond à 0,004.40 = 160 $mg.L^{-1}$ d'ions calcium soit pour 5 litres ⇒ 800 mg de Ca^{2+}

Pourcentage de pureté

$$\Rightarrow \quad \text{Pourcentage de pureté} = \frac{\text{Masse réelle}}{\text{Masse théorique}} = \frac{720}{800} = 90\ \%$$

Il y a donc 10 % d'impuretés dans le calcaire sous forme éventuellement de sels de magnésium.

Chapitre V

GENERALITES SUR L'ELEMENT CHLORE

Dans ce chapitre, on regroupe sous le vocable élément chlore les oxydants couramment utilisés comme désinfectant dans le domaine de l'eau et aisément dosable : le dichlore Cl_2, l'eau de Javel ou hypochlorite de sodium NaOCl et le dioxyde de chlore ClO_2.

En 1774, Carl Scheele faisant réagir de l'HCl sur du bioxyde de manganèse (MnO_2) a découvert le dichlore. Il fut d'abord nommé acide marin déphlogistiqué puis acide muriatique oxygéné ou oxymuriatique car le nom de l'HCl était l'acide muriatique. Davy (1778-1829), chimiste anglais, démontra la nature élémentaire de ce gaz et l'appela chlorine. En 1787, Berthollet observa que l'oxymuriatique se dissout dans la potasse en donnant une solution douée de propriétés blanchissantes. A Javel, village près de Paris, une usine chimique, la compagnie de Javel, utilisa de la soude à la place de la potasse : l'eau de javel à base d'hypochlorite de sodium était née. En 1822, un étudiant de Chaptal, l'apothicaire Antoine Labbaraque l'utilisa comme désinfectant et antiseptique (liqueur de Labarraque qui devint l'eau de Dakin). Balard (1802-1876) découvrit l'acide hypochloreux noté OHCl qui se présente sous forme de gaz dissous dans l'eau par action de l'oxyde mercurique (HgO) sur l'eau de chlore.

A Rome, en 1815, Davy (le même), découvrit un gaz jaune explosif obtenu par action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium : le dioxyde de chlore. Il est à noter que ce gaz avait été obtenu en 1797 par Fourcroy et son collègue Vauquelin qui ne l'avaient pas identifié. Ces deux chimistes français furent les premiers à faire le lien entre chimie et biologie en analysant de nombreuses substances biologiques.

1. GENERALITES

1.1. Différentes formes chimiques

En considérant leur degré d'oxydation, les différentes formes de l'élément chlore étudiées dans ce chapitre sont citées dans le tableau 1.

Degré d'oxydation	-I	0	+I	+III	+IV	+V
Formes	Cl^-	Cl_2	HOCl ; ^-OCl	ClO^-	ClO_2	ClO_3^-

***Tableau 1** : Degré d'oxydation et formes du chlore associées*

En ce qui concerne NaOCl et Cl_2, ce type de solution aqueuse (type eau de chlore) ne présente pas de précipitation et en supposant que le dichlore Cl_2 reste sous forme dissoute, la concentration totale c des différentes formes de chlore s'écrit :

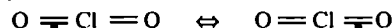
$$c = [Cl^{-I}] + [Cl^{0}] + [Cl^{+I}] = [Cl^-] + 2[Cl_2] + [OHCl] + [^-OCl]$$

Un autre moyen de répertorier l'élément chlore est de considérer sa réelle activité chimique et biologique caractérisée par son capacité d'oxydation.

Terme	Synonyme		Composés
Chlore libre	Chlore actif	Chlore libre actif	Chlore élémentaire (Cl_2) Acide hypochloreux (OHCl)
		Chlore libre potentiel	Hypochlorite (ClO^-)
Chlore total	Chlore résiduel actif		Cl_2 + OHCl + ClO^- Chloramines

Tableau 2 : Panorama des formes de l'élément chlore

Il faut noter que le dioxyde de chlore est un radical assez stable dont les formes mésomères sont les suivantes :



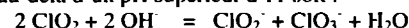
En solution, les réactions de dissolution des différentes espèces chimiques concernées s'écrivant comme suit :



$$Cl_2 + 2H_2O = HOCl + Cl^- + H_3O^+$$

Le dioxyde de chlore est un radical stable, mais très réactif. La réaction de sa mise en solution dans l'eau s'écrit : $2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$

En milieu basique, ClO_2 se dismute en donnant un chlorite ClO_2^- et un chlorate ClO_3^-. Cette réaction est irréversible au-delà d'un pH supérieur à 11 soit :



$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

1.2. Préparation - Unités

La fabrication de l'hypochlorite de sodium demande du dichlore et de l'hydroxyde de sodium obtenu par électrolyse d'une saumure. Ensuite, l'addition de Cl_2 sous forme gazeuse à la soude est transcrite par la réaction suivante : $Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$.

Le dichlore est obtenu par mélange d'ion hypochlorite et de chlorure en milieu acide selon :



$$ClO^- + 2H^+ + Cl^- = Cl_2 + H_2O.$$

Le chlore actif (available chlorine) est noté c.a et le chlore total noté c.t peut également inclure les ions chlorite ClO_2^- et chlorate ClO_3^-.

La teneur en chlore actif d'une solution peut être exprimée dans plusieurs unités, à savoir :

- en pourcentages soit en % ⇒ p/p : poids/poids
- en g par litre ⇒ p/v : poids/volume
- en degré chlorométrique

Le degré chlorométrique (°chl) correspond à la quantité minimale de chlore gazeux exprimée en litre utilisée pour la préparation d'un litre d'eau de Javel. Il peut être également défini par la concentration d'une solution qui dégage un litre de dichlore gazeux dans des conditions normales de pression et de température. En conséquence, un litre de solution d'hypochlorite de sodium à un degré chlorométrique libère un litre de dichlore gazeux ce qui signifie qu'un litre de cette solution a nécessité un litre de dichlore gazeux pour sa préparation. Or, le Cl_2 gazeux est un gaz parfait. On en déduit qu'un degré chlorométrique correspond à une concentration massique de MCl_2/Volume molaire = 71/22.4 = 3.17 $g.L^{-1}$.

Néanmoins, le décret 2001-881 du 25/09/2001 donne comme consigne d'utiliser la concentration pondérale en chlore actif comme unité de référence. Une solution d'hypochlorite de sodium est dite eau de Javel ou concentré de Javel si leur teneur est respectivement comprise entre 2,5 et 8,6 % de c.a. ou supérieure ou égale à 8,5 et inférieure à

entre 2,5 et 8,6 % de c.a. ou supérieure ou égale à 8,5 et inférieure à 10 % de c.a. En général, les produits ménagers courants présentent une teneur de 2,6% de c.a. pour l'eau de Javel et de 9,6 % pour le concentré de javel. Pour les industriels, des solutions d'hypochlorite de sodium de concentration 13 et 24 % de c.a. sont disponibles. Il est à noter que dans le deuxième cas, une élimination d'une partie du NaCl est indispensable ce qui entraîne une diminution de densité. Enfin, selon la directive 1999/45/CE, l'eau de Javel n'est pas une préparation dangereuse tandis que le concentré de Javel est classé irritant.

Deux filières principales existent pour assurer la préparation du ClO_2 :

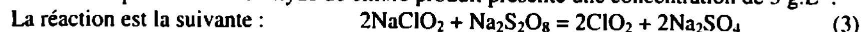


- Filière HCl-$NaClO_2$: $5NaClO_2 + 4HCl = 4ClO_2 + 2H_2O + 5NaCl$ (1)



- Filière Cl_2-$NaClO_2$: $2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$ (2)

Il est à noter que pour de très faibles quantités, les solutions de ClO_2 peuvent être préparées par un procédé allemand nommé le DK-DOX. Il s'agit de faire réagir du chlorite de sodium à 0,3 % sur une poudre de peroxodisulfate de sodium. La production se pratique en batch avec des réactifs prédosés. Le dioxyde de chlore produit présente une concentration de 3 $g.L^{-1}$.



La réaction est la suivante : $2NaClO_2 + Na_2S_2O_8 = 2ClO_2 + 2Na_2SO_4$ (3)

Un processus fait appel au chlorate de sodium additionné au peroxyde d'hydrogène en milieu acide, soit :



$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2 = 2ClO_2 + O_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (4)$$

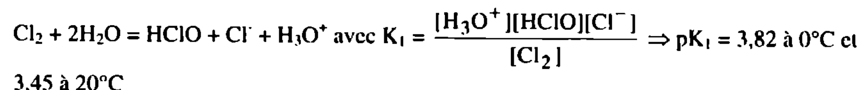
Les impuretés résiduelles les plus courantes sont issues du procédé de fabrication, à savoir le ClO_2^- pour les réactions (1), (2) et (3), le Cl_2 pour (2) et enfin le ClO_3^- pour le procédé (4).

2. EVOLUTION DU DICHLORE DANS L'EAU

2.1. Domaines d'existence

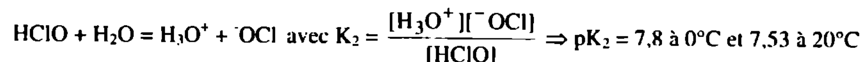
Ce paragraphe ne concerne que le dichlore et l'eau de Javel.

Lors de son injection dans l'eau, le Cl_2 subit une réaction de dismutation (un même élément est à la fois réduit et oxydé lors d'une seule réaction), soit :



$$Cl_2 + 2H_2O = HClO + Cl^- + H_3O^+ \text{ avec } K_1 = \frac{[H_3O^+][HClO][Cl^-]}{[Cl_2]} \Rightarrow pK_1 = 3{,}82 \text{ à } 0°C \text{ et } 3{,}45 \text{ à } 20°C$$

L'acide hypochloreux ainsi formé peut se dissocier selon la réaction suivante et donner l'ion hypochlorite ^-OCl.



$$HClO + H_2O = H_3O^+ + {}^-OCl \text{ avec } K_2 = \frac{[H_3O^+][^-OCl]}{[HClO]} \Rightarrow pK_2 = 7{,}8 \text{ à } 0°C \text{ et } 7{,}53 \text{ à } 20°C$$

Ces expressions des constantes d'équilibre permettent d'étudier la répartition des différentes formes de l'élément chlore dans l'eau, à savoir les pourcentages respectifs entre Cl_2, OHCl et ^-OCl suivant le pH du milieu.

Le pourcentage respectif de chaque espèce chimique se détermine par le rapport de la concentration de l'espèce considérée sur le total des concentrations : $[X] = \frac{100.[X]}{[X]+[Y]+[Z]}$.

On a donc : $\% Cl_2 = \dfrac{100[Cl_2]}{[Cl_2]+[HClO]+[ClO^-]} \Rightarrow \% Cl_2 = \dfrac{100}{1+\dfrac{[HClO]}{[Cl_2]}+\dfrac{[ClO^-]}{[Cl_2]}}$ noté (1)

A partir des constantes K_1 et K_2, on a : $\dfrac{[HClO]}{[Cl_2]} = \dfrac{K_1}{[H_3O^+]}$ et $\dfrac{[ClO^-]}{[HClO]} = \dfrac{K_2}{[H_3O^+]}$

L'expression (1) devient $\% Cl_2 = \dfrac{100}{1+\dfrac{K_1}{[H_3O^+]}+\dfrac{K_1K_2}{[H_3O^+]}}$.

Par la même démonstration, on obtient les expressions des pourcentages des concentrations de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochloreux.

$\% OHCl = \dfrac{100}{\dfrac{[H_3O^+]}{K_1}+1+\dfrac{K_2}{[H_3O^+]}}$ et $\% {}^-OCl = \dfrac{100}{\dfrac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2}+\dfrac{[H_3O^+]}{K_2}+1}$

	pH = 2	pH = 3,45 (pK₁)	pH = 6	pH = 7,5 (pK₂)	pH = 10
$[Cl_2]$	100 %	50 %	0 %	-	-
[HOCl]	0 %	50 %	100 %	50 %	0 %
$[ClO^-]$	-	-	0 %	50 %	100 %

Tableau 3 *: Valeurs des $[Cl_2]$, [HOCl] et $[ClO^-]$ en fonction du pH*

Les valeurs reportées ci-dessus appellent plusieurs remarques importantes :

1. [HOCl] maximale soit 100 % de chlore libre actif pour pH = 5,5 (égal à la demi somme des 2 pK soit $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 5,45$).
2. Si pH = pK_1, le chlore total sous forme de Cl_2 et d'HOCl respectivement pour 50 % / 50 % soit 100 % de chlore libre actif.
3. Si pH = pK_2, le chlore total sous forme de HOCl et d'$^-$OCl respectivement pour 50 % / 50 % soit une répartition moitié-moitié de chlore libre actif et potentiel.
4. Pour pH < 2, le chlore total est à 100 % sous forme de Cl_2 dissous soit le chlore élémentaire.
5. Pour pH > 10, le chlore total est à 100 % sous forme d'$^-$OCl soit le chlore libre potentiel.

Les dispositions du décret 2001-1220 donnent comme valeurs de pH à respecter en distribution une fourchette de 6,5 à 9. L'élément chlore est alors respectivement sous forme à 100 % d'HOCl et sous forme de réserve de chlore (chlore libre potentiel) à hauteur de 96 %. En conclusion, à une valeur de pH égale à 9, l'acide hypochloreux est quasiment absent. Une des conséquences de cette répartition des formes de l'élément chlore est l'interdiction formelle d'acidifier une solution en contenant sous peine d'être gravement intoxiqué par dégagement de dichlore gazeux mortel. Cette précaution est valable pour la ménagère qui utilise de l'eau de Javel et ses nombreux dérivés tels que poudre blanchissante et liquides pour WC.

2.2. Diagramme potentiel – pH

L'étude de l'évolution des formes de tout élément montre la nécessité de prendre en compte le pH du milieu mais également le potentiel rédox quantifié par l'équation de Nernst. Les différents couples rédox à considérer sont (Cl_2 / Cl^-), ($HOCl/Cl_2$) et ($HOCl/Cl^-$) dont les valeurs E^0 sont respectivement +1,4, +1,61 et +1,505 V. Il faut tenir du couple acido-basique ($HOCl/^-OCl$) avec pK_a est égal à 7,5. On pose que la concentration totale est de 1 mol.L^{-1}.

• Couple (Cl_2/Cl^-)

$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \Rightarrow E_1 = 1,4 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$ avec $E_1 = 1,4$ V si $[Cl_2] = [Cl^-]$

La forme Cl_2 prédomine et la valeur d'E est indépendante du pH

• Couple ($HOCl/Cl_2$)

On a $2HOCl + 2e^- + 2H^+ = Cl_2 + 2H_2O \Rightarrow E_2 = 1,61 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[HOCl]^2[H^+]^2}{[Cl_2]}$

$\Rightarrow [Cl_2] = [HOCl]$ on a $E_2 = 1,61 + 0,06\ pH = 1,61 - 0,06\ pH$

Les droites définies par les expressions des potentiels rédox E_1 et E_2 se coupent à une valeur de pH calculée en posant $E_1 = E_2$, soit $1,4 = 1,61 - 0,06\ pH \Rightarrow pH = 3,5$.
Donc si pH > 3,5, le Cl_2 dissous se dismute selon $Cl_2 + H_2O = OHCl + Cl^- + H^+$

• Couple ($HOCl/Cl^-$)

On peut écrire $HOCl + H^+ + e^- = Cl^- + H_2O \Rightarrow E_3 = 1,505 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[HOCl][H^+]}{[Cl^-]}$

Avec $[HOCl] = [Cl^-]$ $\Rightarrow E_3 = 1,505 - 0,03pH$

Ce couple est à considérer entre les valeurs de pH comprises entre 3,5 et 7,5.
Il est à noter que E_3 dépend des $[Cl^-]$ en particulier en eau saumâtre et chaque cas est à étudier en recalculant les valeurs de cette équation avec les $[Cl^-]$ réelles.

• Couple ($^-OCl/Cl^-$)

On a $^-OCl + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O \Rightarrow E_4 = E^0 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[^-OCl][H^+]^2}{[Cl^-]}$

La valeur de E^0 doit être calculée en posant $E_4 = E_3$ notée (1)

$(1) \Rightarrow E^0 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[^-OCl][H^+]^2}{[Cl^-]} = 1,505 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[HOCl][H^+]}{[Cl^-]}$

$(1) \Rightarrow E^0 = 1,48 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[HOCl][H^+]}{[Cl^-]}\dfrac{[Cl^-]}{[^-OCl][H^+]^2} = 1,48 + \dfrac{0,059}{2}\log\dfrac{[HOCl]}{[^-OCl][H^+]}$

Or, $Ka = \dfrac{[H_3O^+][^-OCl]}{[HClO]}$ avec pKa = 7,5

$(1) \Rightarrow E^0 = 1,505 + 0,03.7,5 = 1,73V$

En posant $[^-OCl] = [HClO] \Rightarrow E_4 = 1,73 - 0,06\ pH$

Si pH = 7,5 $\Rightarrow E_3 = 1,505 - 0,03\ pH = 1,28$ et $E_4 = 1,73 - 0,06\ pH = 1,28V$

Cette expression de potentiel rédox E_4 donne l'équation de la droite potentiel E en fonction du pH dans l'intervalle 7,5 et 14.
En conclusion, on peut dire que pour des valeurs de pH inférieures à 3,5, l'élément chlore est sous forme d'acide hypochloreux (HClO) si le point représentatif de l'eau est au dessus de la droite E_2 (E_2 = 1,61 – 0,06 pH), sous forme de Cl_2 dans le domaine compris entre E_1 (E_1 = 1,4 V) et E_2 et réduit en chlorure dans la zone située en dessous de E_2.
Il faut noter que pour des valeurs de pH supérieures à 3,5, la forme dichlore n'existe pas. En effet, le réducteur Cl_2 réagit avec l'oxydant Cl_2 : c'est la dismutation.

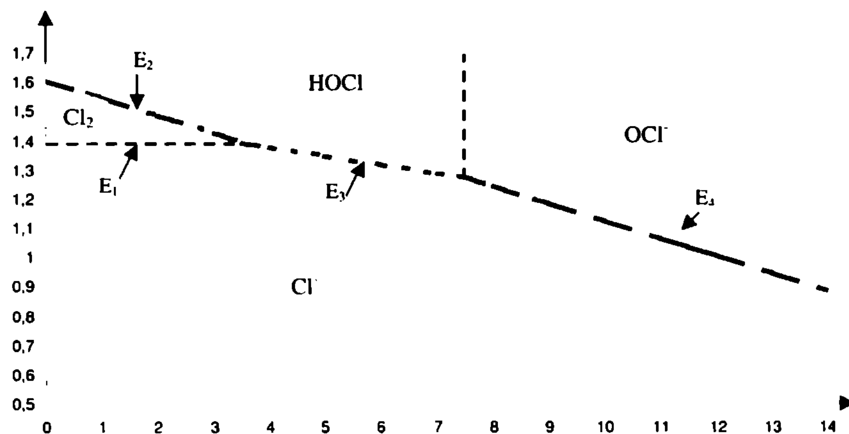


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore

3. REACTIVITE DE L'ELEMENT CHLORE

3.1. Cas des composés minéraux

On a surtout employé le chlore en vue de l'élimination de l'ammonium et accessoirement des algues. Son utilisation se justifie également si l'exhaure est éloigné de l'usine de production pour éviter toute prolifération bactérienne durant le transit de l'eau. Le taux de traitement dépend étroitement de la qualité de l'eau brute et en particulier, de la concentration en NH_4^+. Il s'agit du process de préchloration désormais interdit du fait de la formation d'organochlorés à partir des matières organiques contenues dans l'eau brute.

L'élimination des micropolluants minéraux tels que les ions ammonium, ferreux et manganeux se déroule très souvent en début de filière de traitement. Elle fait appel à une simple oxydation dans le cas des ions NH_4^+ et en ce qui concerne les ions Fe^{2+} et Mn^{2+} d'un couplage oxydation – filtration afin de retenir les précipités formés.

Suivant les valeurs de pH, les réactions chimiques de l'élément chlore mises en jeu sont différentes, à savoir :

pH acide	$HOCl + H_3O^+ + Cl^- = Cl_2 + 2H_2O$
pH neutre	$Cl_2 + 2H_2O = HOCl + Cl^- + H_3O^+$
pH basique	$HOCl + OH^- = OCl^- + H_2O$

***Tableau 4** : Réactions de l'élément chlore selon le pH*

En raison de la variabilité de ces formes, le mécanisme d'action de l'élément chlore (ou de l'eau de Javel pour simplifier) sur les substances organiques ou minérales est différent.

pH < 5	Agit par chloration en raison de la présence de chlore élémentaire Cl_2 et d'acide hypochloreux (OHCl)
pH > 5	Agit par oxydation avec libération d'O_2 en raison de l'existence du couple $HOCl / {}^-OCl$

***Tableau 5** : Mode d'action du dichlore sur les molécules organiques ou minérales selon le pH*

Au pH considéré, l'acide hypochloreux OHCl ou l'ion hypochlorite ClO^- oxydent l'azote ammoniacal en diazote par une suite de réactions qui mènent dans un premier temps à la formation de chloramines. L'expérience consiste à réaliser une série de flacons contenant une eau à 1 $mg.L^{-1}$ et une concentration croissante de chlore. On dose ensuite le chlore résiduel total et libre, les mono, les di et les trichloramines. L'évolution de la concentration de ces différentes espèces est reportée dans un graphe en fonction de la dose de chlore appliquée en $mg.L^{-1}$. C'est l'évaluation de la demande immédiate en chlore.

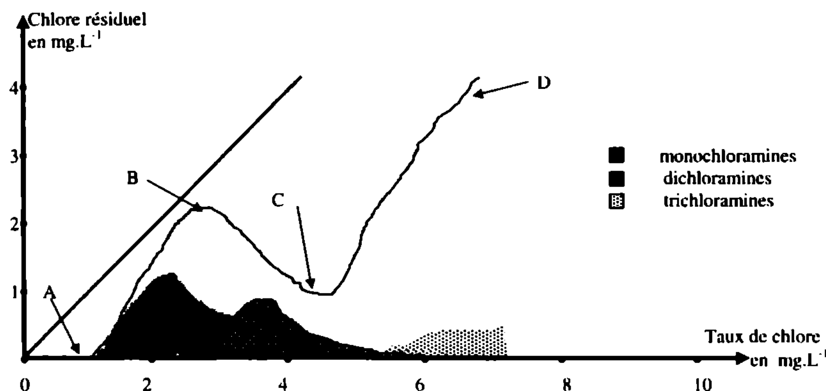


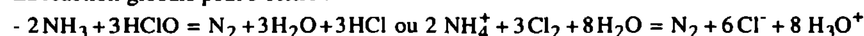
***Figure 2**- Courbe de la demande à court terme en chlore.*

Intervalles	Interprétation	Equations - Remarques
O ⟶ A	Consommation instantanée du Cl_2 par éléments réducteurs minéraux tels que Fe^{2+}, Mn^{2+}, S^{2-}	rapport $\frac{Cl_2}{N} < 1$
A ⟶ B	Formation monochloramines	$NH_4^+ + HClO = NH_2Cl + H_3O^+$ Cl_2 libre = 0 et $\frac{Cl_2}{N}$ = 1 à 1,5
B ⟶ C	Formation dichloramines jusqu'à $\frac{Cl_2}{N} > 5$. Le Cl_2 résiduel total diminue car il y a disparition mono et dichloramines	$NH_2Cl + HOCl = NHCl_2 + H_2O$ $2NH_2Cl + HOCl = N_2 + H_2O + 3HCl$ $NH_2Cl + NHCl_2 = N_2 + 3HCl$
C ⟶ D	Au point C, mono et dichloramines ont disparu : c'est le break point. Tout Cl_2 ajouté sera sous forme d'OHCl. Il y a un résiduel de trichloramines.	$NHCl_2 + HOCl = NCl_3 + H_2O$ rapport $\frac{Cl_2}{N}$ = 7,6

***Tableau 6** : Commentaires de la courbe de la demande en chlore.*

Il faut se souvenir que le chlore combiné est la somme des différentes chloramines minérales et organiques.

La réaction globale peut s'écrire :

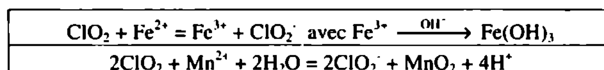


- $2NH_3 + 3HClO = N_2 + 3H_2O + 3HCl$ ou $2NH_4^+ + 3Cl_2 + 8H_2O = N_2 + 6Cl^- + 8H_3O^+$

Le rapport théorique $\frac{Cl_2}{N-NH_4^+}$ est égal à 7,6. Il s'agit du break point ou point critique, qui est le taux de chlore nécessaire pour obtenir le minimum de chlore résiduel total. La chloration à cette concentration entraîne la disparition totale de l'ammoniaque.

En ce qui concernent les ions ferreux et manganeux, l'élément chlore agit par oxydation avec formation des ions ferriques Fe^{3+} et manganiques Mn^{4+} puis des précipités respectifs $Fe(OH)_3$ et MnO_2. On peut noter l'action de l'hypochlorite sur les ions bromure selon la réaction suivante : $ClO^- + Br^- = BrO^- + Cl^-$. Si de fortes teneurs en matières organiques accompagnent les polluants Fe^{2+} et Mn^{2+}, il faut éviter toute surconsommation d'un oxydant trop puissant par les composés organiques. En conséquence, l'emploi de $KMnO_4$ est à préconiser.

Le dioxyde de chlore réagit sur les composés minéraux par oxydoréduction accompagnée par la formation de chlorite ClO_2^-. C'est le cas des réactions avec Fe^{2+}, Mn^{2+} et NO_2^-. Une préoxydation au ClO_2, en vue d'éliminer les micropolluants minéraux, est rarement rencontrée sauf cas particulier. Par contre, cet oxydant n'a aucune action sur les ions ammonium.



$ClO_2 + Fe^{2+} = Fe^{3+} + ClO_2^-$ avec $Fe^{3+} \xrightarrow{OH^-} Fe(OH)_3$
$2ClO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O = 2ClO_2^- + MnO_2 + 4H^+$

***Tableau 7** : Actions du dioxyde de chlore sur le fer et le manganèse*

3.2. Cas des composés organiques

Il existe trois modes d'action de l'élément chlore sur les molécules organiques. On peut citer l'oxydation des fonctions réductrices ou réduites, l'addition sur des liaisons insaturées et des substitutions électrophiles. Le cas n°1 est symbolisé par l'oxydation des alcools primaires $R-CH_2OH$ en aldéhyde R-CHO, puis en acide carboxylique R-COOH. Les alcools secondaires R-CHOH-R' donnent une cétone R-CO-R'. L'addition sur les doubles liaisons présente les caractères d'une réaction en deux étapes. La première consiste en une attaque électrophile sur les électrons Π ce qui provoque la rupture hétérolytique de la molécule d'oxydant en un fragment cationique et un autre anionique. Le premier se fixe sur un des carbones en utilisant le doublet Π. La partie anionique se lie ensuite, grâce au doublet libre de l'autre carbone. Le cas n°3 permet d'interpréter la formation des chloramines et des organochlorés.

Le dichlore et ses dérivés sont de puissants agents de chloration. Les substances humiques (acides humiques, de l'humine et des acides fulviques) possèdent des fonctions méthyl-cétones qui réagissent fortement en présence de dichlore. La substitution conduit à un dérivé trihalogéné de formule type $R-CO-CCl_3$. Celui-ci subit une réaction de coupure en haloforme (chloroforme, bromoforme) et sel de l'acide R-COOH. Il faut noter que le schéma réactionnel est différent suivant le pH du milieu.

En conséquence, le dichlore et ses dérivés réagissent fortement sur les matières organiques contenues dans l'eau brute, en particulier dans les eaux de surface. Il s'en suit la formation de composés organo-chlorés (plus de 1000 molécules répertoriées) dont les trihalogénométhanes notés THM qui représentent de 23 à 51% des organo-chlorés. Le chloroforme ($HCCl_3$) en représente 90%. On soupçonne ces molécules d'être cancérogène.

En raison de tous les problèmes énoncés ci-dessus, la législation interdit la mise en oeuvre d'une préoxydation par chloration. On peut alors envisager une postchloration avec un temps de contact d'une heure ou une solution biologique.

Le ClO_2 a une réactivité limitée sur les composés organiques. Les réactions s'expliquent par un mécanisme d'addition d'un radical libre sur le site électrophile de la molécule cible, suivi par des transpositions et des réactions complémentaires d'oxydation. Les produits de réaction sont des acides carboxyliques, des aldéhydes, des cétones et des quinones qui peuvent être également des intermédiaires réactionnels. Seuls sont concernés les phénols, les amines secondaires R-NH-R', tertiaires R_2-N-R' et les organosoufrés du type aminoacide. Les fonctions aldéhydes CHO et cétones CO ne sont pas attaquées. Contrairement au chlore, les groupements méthylcétones des acides humiques, ne subissent pas la réaction haloforme. En conséquence, il ne se forme qu'un très faible pourcentage d'organochlorés. Le dioxyde de chlore n'est pas un agent de chloration. De plus, dans la configuration d'une préoxydation au ClO_2, on observe un abattement important du potentiel de formation des organochlorés et des trihalogénométhanes.

Par contre, il y a formation de chlorite ClO_2^- par réaction sur les matières organiques à hauteur de 40 à 80% du ClO_2 consommé selon la qualité de l'eau. De plus, cet ion est oxydé en chlorate ClO_3^- si la désinfection finale se réalise avec du chlore. Or, la législation impose la limite de 1 $mg.L^{-1}$ pour la somme des espèces $ClO_2 + ClO_2^- + ClO_3^-$. Cette contrainte est justifiée par le fait que ces molécules sont potentiellement cancérigènes.

Actions chimiques	Cl_2 NaOCl	ClO_2
Composés minéraux	. Fe^{2+}, Mn^{2+} : oxydation/précipitation . NO_2^- : oxydation en NO_3^- . NH_4^+ : break-point	. Fe^{2+}, Mn^{2+} : oxydation/précipitation . NO_2^- : oxydation en NO_3^- . NH_4^+: aucune action
Composés organiques	. Forte réactivité . Agents de chloration . Formation chloramines . Formation organochlorés	.Très faible réactivité . Oxydation des phénols et organosoufrés . N'est pas un agent de chloration
Intérêts	. Coûts peu élevés. . Facilité d'emploi de NaOCl . Désinfectant sûr et rémanent . Faible Ct égal à 15	. Abattement potentiel de formation des THM . Sûr et rémanent . Faible Ct égal à 10
Inconvénients	. Formation de sous-produits	. Formation de ClO_2^- . Mise en œuvre délicate . ClO_3^- si post-oxydation par Cl_2 ou O_3

***Tableau 8** - Récapitulatif des caractéristiques des différents oxydants*

4. DOSAGE DE L'ELEMENT CHLORE

4.1. Dosage du dichlore dans l'eau de Javel

La méthode de référence est celle de Bunsen (1811-1899) qui est à l'origine des titrages iodométriques et de la spectroscopie de flamme découverte avec Kirchhoff. Ce protocole

de dosage est réservé à l'eau de javel qui est une solution aqueuse contenant de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et du chlorure de sodium. Cette méthode est adaptée aux solutions concentrées de l'ordre de 2,5 g $Cl_2.L^{-1}$ pour une chute de burette de 25 mL.

Il s'agit d'un dosage iodométrique se déroulant en deux étapes. Les ions ^-OCl oxydent les iodures I^- en diode I_2 qui se trouvent sous la forme complexée I_3^-. En effet, I_2 se trouve toujours en présence d'ions I^- et la réaction $I_2 + I^- = [I_3^-]$ se déroule. Ces ions périodure sont dosés par une solution titrée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$.

Réaction d'oxydation des I^- par ^-OCl	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$ $3I^- = I_3^- + 2e^-$ $^-OCl + 3I^- + 2H^+ = Cl^- + I_3^- + H_2O$
Réaction de dosage des I_3^- par $S_2O_3^{2-}$	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$ $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$ $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} = 3I^- + S_4O_6^{2-}$

***Tableau 9** : Réactions mises en jeu dans le dosage du Cl_2 par Bunsen*

L'étalonnage de la solution de thiosulfate est fortement recommandé. Il s'effectue avec de l'iodate de potassium KIO_3 avec addition d'iodure de potassium KI en milieu acide avec libération de diiode qui permet de doser le thiosulfate.

➔ Dans un erlen, introduire une masse de KIO_3 pesée pour préparer 100 mL d'une solution permettant le dosage de 10 mL de la solution de thiosulfate.
➔ Ajouter 20 mL de KI à 10 $g.L^{-1}$ et 20 mL d'H_2SO_4 au 1/10.
➔ Doser par le thiosulfate après addition d'iotect jusqu'à décoloration.

Le dosage de l'échantillon doit respecter les consignes du tableau ci-dessous.

➔ Diluer l'eau de javel au 1/100ème.
➔ Dans un erlen, introduire dans l'ordre : 10 mL d'eau de javel diluée, 20 mL de solution de KI à 100 $g.L^{-1}$ puis 15 gouttes d'acide acétique glacial.
➔ Doser par la solution de thiosulfate préalablement étalonnée et de concentration 0,028 $mol.L^{-1}$ jusqu'au jaune puis ajouter de l'iotect et verser le thiosulfate jusqu'à décoloration.

La concentration molaire et massique en dichlore de l'eau de Javel est :

$[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S2O32-}}{V_{NaOCl}}$ en $mol.L^{-1}$	$[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S2O32-}}{V_{NaOCl}}.71$ en $g.L^{-1}$

- $[S_2O_3^{2-}]$: concentration molaire du thiosulfate de sodium soit 0,028 $mol.L^{-1}$
- V_{S2O32-} : volume de chute de burette en mL
- V_{NaOCl} : volume de prise d'essai en mL
- 71 : masse molaire du dichlore en $g.mol^{-1}$

4.2. Dosage du dichlore dans l'eau de consommation

4.2.1. Méthode normalisée par la DPD (NF T 90-037)

En présence de dichlore, la DPD (N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine) indicateur rédox donne à pH 6,2 – 6,5, une coloration rouge-rose dosable par volumétrie. La DPD présente une coloration rose en milieu oxydant et est incolore en milieu réducteur. Le dichlore réagit immédiatement avec la DPD. La réaction des chloramines nécessite l'addition d'iodure de potassium (KI). Le dosage du chlore combiné est rendu possible. Il est à noter que la DPD ne

présente aucune spécificité pour le dichlore et permet de doser également l'ozone et le dioxyde de chlore.

La méthode est adaptée au dosage du chlore libre et total pour des concentrations en dichlore total de 0,03 à 5 mg de $Cl_2.L^{-1}$.

Le dichlore est réduit par addition par des ions Fe^{2+} (sels de Mohr ou sulfate ferreux ammoniacal) de concentration 0,028 $mol.L^{-1}$ selon l'équation globale suivante :



$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Cl^- + 2Fe^{3+}$ ou $HOCl + 2Fe^{2+} + H^+ = 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$

Prises d'essai	➔ Effectuer 2 prises d'essai de 100 mL. Pour des concentrations supérieures à 5 $mg.L^{-1}$, prévoir des volumes plus petits. Le dosage doit se réaliser immédiatement après le prélèvement en évitant toute agitation, chaleur ou lumière vive directe pour limiter les pertes.
Dosage du chlore libre	➔ Placer rapidement dans un erlen et dans l'ordre suivant : - 5 mL de solution tampon pH 6,5 - 5 mL de réactif à la DPD à 0,1% - 100 mL d'eau à analyser ➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration par la solution de sels de Mohr
Dosage du chlore total	➔ Placer rapidement dans un erlen et dans l'ordre suivant : - 5 mL de solution tampon pH 6,5 - 5 mL de réactif à la DPD - 100 mL d'eau à analyser - Environ 1 g de KI ➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration par la solution de sels de Mohr

***Tableau 10** : Mode opératoire du dosage du chlore libre et total (NF T 90-037)*

Pour les deux dosages, dans le cas d'une eau très acide ou très alcaline ou très riche en sels, il est recommandé de vérifier que le volume de solution tampon est suffisant pour porter l'eau à un pH compris entre 6,2 et 6,5. Si cela est nécessaire, utiliser un plus grand volume de solution tampon.

La concentration en chlore libre ou total de l'échantillon dosé est par l'expression suivante : $[Cl_2] = 71.\frac{[Fe^{2+}]V_{Fe}}{2V_{Cl2}}$ en mg de $Cl_2.L^{-1}$

4.2.2. Méthode normalisée par la DPD (ISO 7393-1)

La méthode est applicable à des concentrations exprimées en dichlore (Cl_2), de 0,0004 à 0,07 $mmol.L^{-1}$, soit de 0,03 à 5 $mg.L^{-1}$ et à des concentrations plus élevées par dilution de l'échantillon. Une méthode par titrage direct est applicable à des concentrations de chlore supérieures à 7 $\mu mol.L^{-1}$ dans l'eau de boisson traitée.

Le principe de dosage est le même que pour la méthode du paragraphe précédent. Néanmoins, il faut noter plusieurs différences entre les deux normes. La première différence concerne l'étalonnage de la solution mère de sels de Mohr de concentration 0,056 $mol.L^{-1}$ exprimée en mmol de Cl_2 par litre et est décrite ci-dessous.

- Verser V_1, soit 50 mL de la solution mère dans une fiole de 250 mL.
- Verser 50 mL d'eau*, 5 mL d'H_3PO_4 et 4 gouttes de l'indicateur diphénylamine sulfonate de baryum
- Titrer avec solution de $K_2Cr_2O_7$ [$c(1/6\ K_2Cr_2O_7)$ = 100 $mmol.L^{-1}$] jusqu'à l'apparition d'une intense coloration pourpre inchangée après addition supplémentaire de la solution de $K_2Cr_2O_7$.
- Soit V_2 le volume de la solution de $K_2Cr_2O_7$ versé.

* : Eau exempte de chlore et de substances réductrices

La concentration réelle c_1 de la solution de sulfate d'ammonium et de fer exprimée en mmoles de Cl_2 par litre est donnée par l'expression suivante : $c_1 = \frac{V_2 c_2}{2V_1}$ en mmol de $Cl_2 .L^{-1}$.

Une nouvelle solution mère doit être préparée si V_2 est inférieur à 22 mL. La solution dosante de sulfate d'ammonium et de fer utilisée pour la mesure de la concentration du dichlore est obtenue par dilution au 1/20 de la solution mère soit $c_3 = \frac{c_1}{20}$ = 0,0028 mmol de $Cl_2.L^{-1}$.

Une autre différence est l'utilisation d'une eau exempte de chlore et de substances réductrices soit une eau sans demande de chlore. L'eau déminéralisée est d'abord chlorée jusqu'à une concentration de 10 $mg.L^{-1}$ et gardée bouchée pendant au moins 16 heures. La déchloration est obtenue par exposition aux radiations UV pendant 30 minutes (au moins) ou à la lumière solaire directe pendant plusieurs heures. Le contrôle de l'eau sans demande de chlore suit le protocole décrit ci-dessous.

- Fiole 1 de 250 mL : 100 mL de l'eau à contrôler, 1 g de KI, 2 mL d'H_3PO_4 et une pointe de spatule d'indicateur d'iode ➔ aucune coloration
- Fiole 2 de 250 mL : 100 mL de l'eau à contrôler, 1 g de KI, 2 mL d'H_3PO_4 et une pointe de spatule d'indicateur d'iode. Ajouter 10 gouttes d'eau de Javel à 0,1 $g.L^{-1}$ ➔ légère coloration bleue

Une verrerie sans demande de chlore est obtenue par remplissage avec une solution d'hypochlorite de sodium à 0,1 $g.L^{-1}$. Après 1 heure de contact, rincer à l'eau distillée et à l'eau sans demande en chlore.

Prises d'essai	➔ Effectuer 2 prises d'essai de 100 mL. Pour des concentrations supérieures à 5 $mg.L^{-1}$, diluer avec de l'eau sans demande en chlore. Le dosage doit se réaliser immédiatement après le prélèvement en évitant toute agitation, chaleur ou lumière vive directe pour limiter les pertes. ➔ Soit V_0 le volume de prise d'essai.
Dosage du chlore libre	➔ Placer rapidement dans un erlen de 250 mL et dans l'ordre suivant : - 5 mL de solution tampon pH 6,5 - 5 mL de réactif à la DPD à 0,1% - 100 mL d'eau à analyser ➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration stable pendant 2 minutes par la solution de sels de Mohr de concentration c_3 ➔ Soit V_3 le volume de chute de burette
Dosage du chlore total	➔ Placer rapidement dans un erlen et dans l'ordre suivant : - 5 mL de solution tampon pH 6,5 - 5 mL de réactif à la DPD - 100 mL d'eau à analyser - Environ 1 g de KI ➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration par la solution de sels de Mohr ➔ Soit V_4 le volume de chute de burette
Interférence due au manganèse oxydé	➔ Ajouter dans une fiole de 250 mL dans l'ordre : la prise d'essai, 1 mL de solution d'arsénite de sodium (ou thioacétamide). Mélanger. ➔ Ajouter 5 mL de solution tampon et 5 mL de réactif à la DPD. ➔ Doser avec la solution de sels de Mohr ➔ Soit V_5 le volume de la solution de burette

***Tableau 11** : Mode opératoire du dosage du chlore libre et total (norme 7393-1)*
Les solutions d'arsénite de sodium ou de thioacétamide neutralisent les composés oxydants autres que le manganèse oxydé.

Les concentrations en dichlore libre et total sont données par les expressions suivantes :

Concentration en dichlore libre	
$[Cl_2] = \frac{c_3(V_3 - V_5)}{V_0}$ en mmol de $Cl_2 .L^{-1}$	ou $70,91.\frac{c_3(V_3 - V_5)}{V_0}$ en mg de $Cl_2.L^{-1}$
Concentration en dichlore total	
$[Cl_2] = \frac{c_3(V_4 - V_5)}{V_0}$ en mmol de $Cl_2 .L^{-1}$	ou $70,91.\frac{c_3(V_4 - V_5)}{V_0}$ en mg de $Cl_2.L^{-1}$

4.2.3. Méthode iodométrique normalisée (ISO 7393-3)

La méthode est applicable à des concentrations exprimées en dichlore de 0,01 à 0,21 $mmol.L^{-1}$, soit de 0,71 à 15 $mg.L^{-1}$.

La teneur en Cl_2 total est déterminée par dosage indirect. Le dichlore de l'échantillon est consommé par un excès de thiosulfate de sodium dont le reliquat est dosé par une solution d'iodate de potassium (KIO_3). Il s'agit d'un dosage iodométrique se déroulant en trois étapes. En milieu acide, le dichlore total réagit avec le KI pour libérer I_2 qui est réduit instantanément par un excès connu d'une solution titrée de thiosulfate préalablement ajoutée au milieu. Enfin, le thiosulfate non consommé est titré avec une solution étalon d'iodate de potassium.

Réaction de réduction de Cl_2 par I^-	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$ $3I^- = I_3^- + 2e^-$ $OCl^- + 3I^- + 2H^+ = Cl^- + I_3^- + H_2O$
Réaction de dosage des I_3^- par $S_2O_3^{2-}$	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$ $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$ $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} = 3I^- + S_4O_6^{2-}$

***Tableau 12** : Réactions mises en jeu dans le dosage du Cl_2 par Bunsen*

L'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium est à réaliser comme suit :

- ➔ Verser 200 mL d'eau* dans une fiole de 500 mL ; Ajouter 1 g de KI
- ➔ Verser à l'aide d'une pipette 10 mL (V_1) de thiosulfate
- ➔ Ajouter 2 mL d'H_3PO_4 (≈ 0,87 $mol.L^{-1}$) et une pointe de spatule d'indicateur d'iode
- ➔ Titrer avec solution de KIO_3 (1/6 $[KIO_3]$ = 10 $mmol.L^{-1}$) jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue persistant 30 s. Soit V_2 le volume de la solution de KIO_3 versé.

La concentration réelle c_1 de la solution de thiosulfate est donc : $c_1 = \frac{V_2 c_2}{V_1}$ en $mmol.L^{-1}$.

Prises d'essai	➔ Effectuer 2 prises d'essai de 100 mL. Pour des concentrations supérieures à 15 $mg.L^{-1}$, diluer avec de l'eau sans demande en chlore. Le dosage doit se réaliser immédiatement après le prélèvement en évitant toute agitation, chaleur ou lumière vive directe pour limiter les pertes. ➔ Soit V_0 le volume de prise d'essai.
Dosage du chlore total	➔ Placer rapidement dans un erlen et dans l'ordre suivant : - 1 g de KI, 2 mL d'H_3PO_4, 10 mL de solution de thiosulfate - pointe de spatule d'indicateur d'iode - 100 mL d'eau à analyser ➔ Mélanger et doser immédiatement avec la solution d'iodate jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue persistant 30 s. ➔ Soit V_3 le volume de chute de burette

***Tableau 13** : Mode opératoire du dosage du chlore total (norme 7393-3)*

La teneur en chlore total de l'échantillon se calcule à partir de l'expression suivante :

$[Cl_2] = \frac{V_4c_1 - V_3c_2}{2V_0}$ en mmol.L^{-1}	$[Cl_2] = 70{,}91.\frac{V_4c_1 - V_3c_2}{2V_0}$ en mg.L^{-1}.

Avec :
- c_1 : concentration réelle du thiosulfate
- c_2 : concentration de KIO_3
- V_0 : volume en mL de la prise d'essai (avant dilution)
- V_3 : volume en mL de la solution de KIO_3 utilisé pour le titrage
- V_4 : volume en mL de la solution de thiosulfate introduite pour le titrage (10 mL)

4.3. Dosage du ClO_2 (NF EN 12671)

4.3.1. Domaine d'application

Cette norme concerne le dosage du dioxyde de chlore dans une solution prête à être utilisée. En conséquence, elle est applicable sur les sites de traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Elle précise également les exigences minimales de qualité du ClO_2 formé en considérant les impuretés couramment présentes dans le produit formé. Il est à noter que la méthode permet de déterminer les concentrations de dioxyde de chlore et du chlorite.

4.3.2. Echantillonnage

Les décompositions photochimiques, les pertes par évaporation, la consommation par la verrerie et la dilution dans l'eau sont à proscrire afin de ne pas minorer la concentration réelle de l'échantillon. Après prélèvement en sortie du réacteur ou dans le réservoir de stockage, les analyses doivent commencer dès que possible.

4.3.3. Réactifs

Ils doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau utilisée doit présenter une qualité 3 conforme à la norme EN ISO 3696 :1995.

$Na_2S_2O_3$	H_2SO_4	KIO_3 ; KI	H_2SO_4 titré	HCl titré
0,1 mol.L^{-1}	6 mol.L^{-1}	poudre	0,5 mol.L^{-1}	0,1 mol.L^{-1}

Tampon phosphate pH 7,2	Disposer 28,2 g (NaH_2PO_4. $2H_2O$) plus 100 g (Na_2HPO_4. $12H_2O$) dans 1 litre d'eau.
Indicateur amidon, iodure de zinc	Disperser 4 g d'amidon dans un peu d'eau. Ajouter cette dispersion à 20 g de $ZnCl_2$ dans 100 mL d'eau. Porter à ébullition afin de réduire à 100 mL. Diluer à 1 L, en ajoutant 2 g de ZnI_2.

***Tableau 14** : Composition des réactifs pour la norme NF EN 12671*

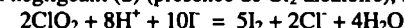
4.3.4. Principe

L'iodure tamponné au phosphate est d'abord mis en réaction avec l'échantillon de ClO_2 à doser puis est titré à un pH égal à 7,2. Le dosage est poursuivi après acidification à pH 2 par addition d'acide sulfurique.

Les équations de dosage mises en jeu sont les suivantes :

pH = 7,2	$2ClO_2 + 2I^- = I_2 + 2ClO_2^-$ (1) $Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$ (2)
pH = 2	$2ClO_2^- + 8H^+ + 8I^- = 4I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$ (3)

La réaction se déroule en fonction de la présence ou non de Cl_2. L'équation bilan est obtenue en sommant (1) et (3) en négligeant (2) (présence de Cl_2 aléatoire), soit :



$$2ClO_2 + 8H^+ + 10I^- = 5I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$$

4.3.5. Mode opératoire

La verrerie colorée en brun-noir pour protéger de la photo-décomposition est à réserver exclusivement à ce dosage. Avant usage, un rinçage avec une solution diluée de dioxyde de chlore à 1 g.L^{-1} suivi d'un à l'eau doit être effectué.

L'étalonnage de la solution de thiosulfate est détaillé ci-dessous :

- Dans 50 mL, disposer 0,05 g de KIO_3 et 0,5 g de KI. Compléter à 100 mL.
- Ajouter 10 mL d'HCl titré à 0,1 mol.L^{-1} ou d'H_2SO_4 à 0,5 mol.L^{-1}.
- Titrer le diode formé avec la solution de thiosulfate jusqu'à obtention d'une coloration jaune pâle.
- Ajouter 0,5 mL de la solution d'indicateur amidon
- Verser la solution de thiosulfate jusqu'à décoloration totale ⇒ soit volume versé V_T
- Concentration solution de thiosulfate est : $c = \frac{C_{acide}V_{acide}}{V_T}$ en mol.L^{-1}

Dans des séries de 3 fioles coniques de 250 mL, introduire 80 mL d'eau puis 20 mL de solution tampon phosphate et 1 g de KI. Les utiliser immédiatement ou les maintenir à l'abri de la lumière si leur emploi est reporté.

Verser un volume V_S de solution de ClO_2 présentant une concentration comprise entre 3 et 10 mg (par estimation). Titrer avec la solution de thiosulfate à 0,1 mol.L^{-1}. Soit le volume V_1 obtenu. Ajouter 5 mL d'H_2SO_4 à 6 mol.L^{-1}. Mélanger puis doser avec la solution de thiosulfate à 0,1 mol.L^{-1}. Soit le volume V_2 obtenu.

4.3.6. Expression des résultats

La concentration en ClO_2 notée C_S exprimée en mg.L^{-1} s'exprime comme suit :

$$C_S = \frac{(V_1+V_2).c.67{,}5}{5V_S}.1000$$

- V_1 : volume en mL de la solution de thiosulfate utilisé pour le titrage jusqu'à pH 7,2
- V_2 : volume en mL de la solution de thiosulfate utilisé pour le titrage jusqu'à pH 2
- V_S : volume en mL de la prise d'essai de ClO_2
- c : concentration exacte de thiosulfate exprimée en mol.L^{-1}

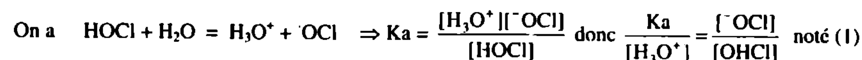
Il faut vérifier que la relation $4V_1 = V_2$ est respectée avec une précision de 3%. Dans le cas contraire, les résultats sont à rejeter. Une détermination de la concentration en ions ClO_2^- après dégazage d'un échantillon séparé suivi d'un titrage iodométrique à pH 2 doit alors être réalisée. En cas de problème de cette méthode, la mesure spécifique des chlorite est à mettre en œuvre par spectrophotométrie en utilisant le réactif ACVK (acide chrome violet K : 1,5bis-(4méthylphénylamino-2-potassiumsulfonate)-9,10-anthraquinone).

EXERCICES

5.1 On veut étudier l'évolution des formes chlorées en fonction du pH.

⇨ Etablir la relation entre le pourcentage d'acide hypochloreux, d'ions hypochlorites et le pH.
⇨ Calculer le pourcentage d'acide hypochloreux pour les valeurs de pH 4 et 10.

Donnée : Ka $(HClO/ClO^-) = 2,3.10^{-8}$



On a $HOCl + H_2O = H_3O^+ + {}^-OCl \Rightarrow Ka = \frac{[H_3O^+][{}^-OCl]}{[HOCl]}$ donc $\frac{Ka}{[H_3O^+]} = \frac{[{}^-OCl]}{[OHCl]}$ noté (1)

On pose $[OCl] = 100 - \%OHCl$

$$(1) \Rightarrow \frac{100 - \%OHCl}{\%OHCl} = \frac{Ka}{[H_3O^+]} \Rightarrow \frac{100}{\%OHCl} - 1 = \frac{Ka}{[H_3O^+]}$$

$$(1) \Rightarrow \%\,OHCl = \frac{100}{\frac{Ka}{[H_3O^+]}+1} = \frac{100}{\frac{Ka}{10^{-pH}}+1} = \frac{100}{10^{pH-pKa}+1}$$ (car $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et $Ka = 10^{-pKa}$)

Si pH = 10 $\Rightarrow \%\,OHCl = \frac{100}{10^{10-7,64}+1} = \frac{100}{10^{2,36}+1} = \frac{100}{230,1} = 0,43\ \%$

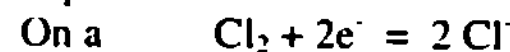
Si pH = 4 $\Rightarrow \%\,OHCl = \frac{100}{10^{4-7,64}+1} = \frac{100}{10^{-3,64}+1} = \frac{100}{1,00023} = 99,97\ \%$

5.2 La méthode de dosage du chlore normée NF T 90-037 se réalise grâce à la N, N diéthylphénylène - 1,4 diamine (DPD), qui donne à pH 6,3 une coloration rouge dosable par volumétrie. La solution dosante est le sel de Mohr de titre $2,8.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

⇨ Ecrire l'équation et la relation littérale du dosage.
⇨ Ecrire cette relation sous forme $[Cl_2] = kV_{Burette}$. Conclure avec $V_{BURETTE} = 15$ mL.

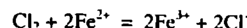
Données : - $E^0(Cl_2 / Cl^-) = +1,4$ V - $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = +0,77$ V

Expression littérale



On a $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ x2 $\Rightarrow nCl_2 = \frac{nFe^{2+}}{2} \Rightarrow [Cl_2] = \frac{[Fe^{2+}]V_{Fe2+}}{2V_{Cl2}}$ en mol.L^{-1}



$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

Application numérique

$[Cl_2] = \frac{[Fe^{2+}]V_{Fe2+}}{2V_{Cl2}}$ en mol.L^{-1} soit $[Cl_2] = \frac{[Fe^{2+}]V_{Fe2+}}{2V_{Cl2}}.71.1000$ en mg.L^{-1} (1)

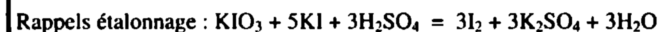
$(1) \Rightarrow [Cl_2] = \frac{2,8.10^{-3}}{2.100}.V_{Fe2+}.71.1000 = 0,994V_{Fe2+}$ en mg.L^{-1} soit $[Cl_2] \approx V_{burette}$ en mg.L^{-1}

La lecture est directe en arrondissant le résultat avec la dernière expression, soit $[Cl_2] = 15$ mg.L^{-1}.

Le choix de la concentration de la solution de sels de Mohr est fait pour avoir une lecture directe sans devoir passer par la case calcul ce qui est très pratique pour les utilisateurs !

5.3 Le dosage de solution de forte concentration en chlore, on utilise la méthode de Bunsen qui utilise du thiosulfate de sodium à N/35,5 comme solution dosante.
La prise d'essai est de 10 mL et la chute de burette est de 15 mL. L'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium s'effectue par pesée avec de l'iodate de potassium KIO_3 en milieu acide en présence de KI.

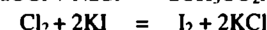
⇨ Ecrire la relation littérale donnant la masse de KIO_3 (MM = 214 g.mol^{-1}) à peser pour un volume de chute de burette de 10 mL.
⇨ Etablir de 2 façons différentes la concentration de cette solution d'eau de Javel.
⇨ Ecrire la relation littérale donnant le titre sous la forme de $[Cl_2] = kV_{burette}$ en mg.L^{-1}.



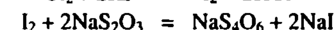
Rappels étalonnage : $KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$



Rappels dosage : $2CH_3CO_2H + NaOCl + NaCl = 2CH_3CO_2Na + Cl_2 + H_2O$



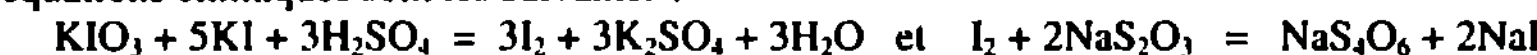
$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$



$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = NaS_4O_6 + 2NaI$

Masse de KIO_3

Les équations chimiques sont les suivantes :



$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ et $I_2 + 2NaS_2O_3 = NaS_4O_6 + 2NaI$

On a donc les relations : $nKIO_3 = \frac{nI_2}{3}$ et $nI_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2} \Rightarrow nKIO_3 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{6}$ notée (1)

On fixe chute burette $= VS_2O_3^{2-} = 10$ mL

$(1) \Rightarrow \frac{mKIO_3}{MMKIO_3} = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S2O32-}}{6}$ on a donc $mKIO_3 = \frac{mKIO_3}{MMKIO_3} = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{S2O32-}}{6}$

AN : $mKIO_3$ à peser $= \frac{0,028.10.10^{-3}}{6}.214 = 10$ mg

Calcul de la concentration

• *En utilisant les normalités*

$N_{Cl2}V_{PE} = N_{S2O32-}.V_{S2O32-}$ en Eq notée (2) avec $N_{Cl2} = 2M_{Cl2}$ et $N_{S2O32-} = M_{S2O32-}$

$(2) \Rightarrow N_{Cl2} = \frac{N_{S2O32-}}{Vol_{PE}}Vol_{S2O32-} = \frac{1}{35,5.10}Vol_{S2O32-} = 0,0028.V_{S2O32-}$ en Eq

Or, $N_{Cl2} = 2MCl_2$ car $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$

Donc, $(2) \Rightarrow [Cl_2] = \frac{0,0028}{2}V_{S2O32-}$ en mol.L^{-1} $= \frac{0,0028}{2}.V_{S2O32-}.71$ en g.L^{-1}

Le calcul donne le titre de la solution, à savoir $[Cl_2] = 1,5$ g.L^{-1}

• *En utilisant les relations stœchiométriques*



On a $n\,NaOCl = n\,Cl_2 = n\,I_2$ et $n\,S_2O_3 = 2\,n\,I_2$

En conséquence, on a la relation littérale : $\frac{1}{2}n\,S_2O_3 = nCl_2 \Rightarrow [Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3]Vol_{S2O32-}}{Vol_{Cl2}}$

L'application numérique donne : $[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{0,028.15.10^{-3}}{10.10^{-3}} = 0,021$ mol.L^{-1} soit 1,5 g.L^{-1}

Relation générale littérale

On a $[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3]Vol_{S2O32-}}{Vol_{Cl2}}$ en mol.L^{-1} = $\frac{1}{2}\frac{0,028}{10}.71.10^3 Vol_{S2O32-}$ en mg.L^{-1}

donc $[Cl_2] = 99,4\ V_{S2O32-}$ mg.L^{-1}

⇒ 1 mL de chute de burette correspond à 99,4 mg Cl_2.L^{-1} soit 100 mg.L^{-1} de Cl_2

Sans calculs, cette méthode permet le dosage des solutions fortement concentrées en Cl_2. Elle est utilisée pour doser l'eau de Javel après dilution au 1/100ème.

5.4 Une eau de Javel commerciale présente une étiquette portant la mention 30°chl. On désire préparer une solution à 0,38 % afin de désinfecter une paillasse de bactériologie. On suppose que la masse volumique de cette eau de Javel est de 1.

➪ Donner la correspondance en g.L^{-1} et en % de dichlore.

➪ Calculer le volume de la solution commerciale à prélever pour préparer 1,5 L de solution à 0,38 %.

On a par définition 1°chl = 3,17 g.L^{-1} donc ici [eau de Javel] = 30.3,17 = 95,1 g.L^{-1} ≡ 95,1 mg.L^{-1}

En conséquence, la solution commerciale est à 9,51 % en dichlore.

La solution de désinfection est à 0,38 % soit 3,8 g.L^{-1} de Cl_2.

Pour préparer 1,5 l de cette solution, il faut $(\frac{3,8.10^3}{95,1}).1,5 = 60$ mL de la solution commerciale.

5.5 En reprenant les données de l'exercice 5.2, écrire l'expression littérale du potentiel rédox à l'équivalence et calculer sa valeur.

En utilisant l'équation de Nernst, on peut écrire :

$\Rightarrow E_{(Fe3+/Fe2+)} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 0,06 \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ noté (1) et $E_{(Cl2/Cl-)} = E^0_{(Cl2/Cl-)} + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$ noté (2)

A l'équilibre, on a $E_{(Fe3+/Fe2+)} = E_{(Cl2/Cl-)} = E_{équiv}$ noté (3)

On multiplie par 2 l'expression (2) pour éliminer le coefficient 2, on a donc :

$(2) \Rightarrow\ 2E_{(Cl2/Cl-)} = 2E^0_{(Cl2/Cl-)} + 0,06 \log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$

Puis, on additionne les expressions (1) et 2(2) en ayant multiplié par deux cette dernière :

$$3E_{équiv} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 0,06 \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + 2E^0_{(Cl2/Cl-)} + 0,06 \log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \quad \text{noté (4)}$$

$(4) \Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{3}(E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 2E^0_{(Cl2/Cl-)} + 0,06 \log(\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}))$

A l'équivalence, on a $Cl_2 \rightarrow 0$ et $Fe^{2+} \rightarrow 0$

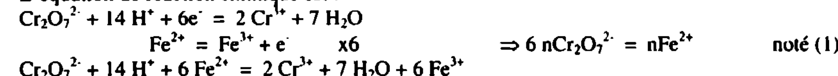
De plus, $nCl^- = 2nCl_2 \Rightarrow [Cl^-] = 0,42$ mmol.L^{-1} $nFe^{3+} = nFe^{2+} = nCl^- \Rightarrow [Fe^{3+}] = 0,42$ mmol.L^{-1}

$(4) \Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{3}(0,77 + 1,4 + \log(\frac{(0,42.10^{-3})}{(0,42.10^{-3})^2})) = \frac{1}{3}(0,77 + 1,4 - 0,20) = 0,656$ V

5.6 Le dosage du Cl_2 par la DPD selon la norme ISO 7393-1 nécessite l'étalonnage de la solution de sels de Mohr par $K_2Cr_2O_7$ de concentration c(1/6 $K_2Cr_2O_7$) notée c_2 et dont le volume versé est V_2. La concentration Fe^{2+} est donnée par la formule $c_1 = \frac{V_2c_2}{2v_1}$ exprimée en mmol de Cl_2.L^{-1} avec V_1 volume de prise d'essai de la solution de sels de Mohr.

➪ Démontrer cette expression.

L'équation de réaction chimique est :



$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ x6 $\Rightarrow 6\ nCr_2O_7^{2-} = nFe^{2+}$ noté (1)

$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 Fe^{2+} = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 6 Fe^{3+}$

$(1) \Rightarrow 6[Cr_2O_7^{2-}]V_2 = C_1V_1$ donc $c_1 = \frac{6[Cr_2O_7^{2-}]V_2}{V_1}$ avec $c_2 = 6[Cr_2O_7^{2-}]$

$(1) \Rightarrow c_1 = \frac{V_2c_2}{V_1}$ exprimée en mmol.L^{-1} de Fe^{2+}

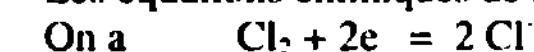
Or, l'équation de réaction entre Cl_2 et Fe^{2+} s'écrit : $Cl_2 + 2 Fe^{2+} = 2 Fe^{3+} + 2 Cl^-$ $\Rightarrow nCl_2 = \frac{1}{2}nFe^{2+}$

En conséquence, $(1) \Rightarrow c_1 = \frac{1}{2}\frac{V_2c_2}{V_1}$ exprimée en mmol.L^{-1} de Cl_2

5.7 L'expression de la concentration Cl_2 selon la norme ISO 7393-1 est $[Cl_2] = \frac{c_3(V_3)}{V_0}$ en mmol de Cl_2.L^{-1} (interférences nulles).

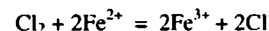
➪ Démontrer cette expression.

Les équations chimiques de réaction sont :



On a $Cl_2 + 2e^- = 2 Cl^-$

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ x2 $\Rightarrow nCl_2 = \frac{nFe^{2+}}{2} \Rightarrow [Cl_2] = \frac{[Fe^{2+}]V_{Fe2+}}{2V_{Cl2}}$ en mol.L^{-1}



$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

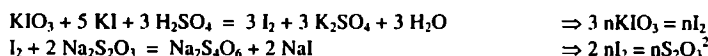
Si on exprime $[Fe^{2+}]$ en mmol.L^{-1} de Cl_2, on a $nFe^{2+} = 2nCl_2$ donc :

$$[Cl_2] = \frac{[Fe^{2+}]V_{Fe2+}}{V_{Cl2}} = \frac{c_3V_3}{V_0} \text{ en mmol } Cl_2.L^{-1}$$

5.8 Le dosage du Cl_2 par iodométrie selon la norme ISO 7393-3 nécessite l'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium par une solution d'iodate de potassium de concentration c(1/6 KIO_3) notée c_2 et dont le volume versé est V_2. La concentration réelle de thiosulfate est donnée par la formule $c_1 = \frac{V_2 c_2}{V_1}$ avec V_1 volume de prise d'essai de la solution de thiosulfate.

⇨ Démontrer cette expression.

Les équations chimiques de réaction sont :



$KIO_3 + 5\ KI + 3\ H_2SO_4 = 3\ I_2 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O \quad \Rightarrow 3\ nKIO_3 = nI_2$

$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaI \quad \Rightarrow 2\ nI_2 = nS_2O_3^{2-}$

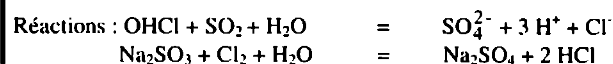
On a donc $6\ nKIO_3 = nI_2$ ce qui correspond à $[S_2O_3^{2-}] = \frac{6V_{IO3-}[KIO_3]}{V_{S2O32-}}$

Avec $6[KIO_3] = c_2$ donc $[S_2O_3^{2-}] = \frac{V_2 c_2}{V_1}$ avec $V_1 = V_{S2O32-}$ et $V_2 = V_{IO3-}$

L'application numérique donne $C1 = \frac{10}{10}V_2 = V_2$. On a donc une lecture directe.

5.9 Un bureau d'études propose à une usine de production d'eau potable une unité de déchloration par anhydride sulfureux ou par sulfite de sodium. Le débit d'eau à traiter est de 1000 $m^3.h^{-1}$ et la concentration en Cl_2 de 2 $mg.L^{-1}$. Le résiduel en Cl_2 en sortie d'usine doit être de 0,2 $mg.L^{-1}$.

⇨ Calculer la quantité nécessaire de réducteurs pour assurer la déchloration.



Réactions : $OHCl + SO_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 3\ H^+ + Cl^-$

$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\ HCl$

La concentration exigée en sortie d'usine est de 0,2 $mg.L^{-1}$. Il faut calculer la quantité de chlore à éliminer.

On a donc $[Cl_2\ excès] \times Q_{EB} = (2 - 0,2) \times 1000 = 1800\ g.h^{-1}$ soit 1,8 $kg.h^{-1}$ de chlore à éliminer

Cas de l'anhydride sulfureux SO_2

Le rapport massique donne $\frac{SO_2}{Cl_2} = \frac{64}{71} = 0,9$ g de SO_2 pour éliminer un gramme de chlore

La quantité de SO_2 nécessaire est égale à 0,9 x excès de chlore = 0,9 x 1,8 = 1,622 $kg.h^{-1}$

Cas du sulfite de sodium

Il faut $\frac{Na_2SO_3}{Cl_2} = \frac{126}{71} = 1,77$ g Na_2SO_3 par g de Cl_2 donc quantité Na_2SO_3 = 1,77 x 1,8 = 3,18 $kg.h^{-1}$

5.10 Le dosage d'une eau de Javel d'une concentration supposée de 9,6 % c.a est réalisé par la méthode de Bunsen.

⇨ Donner la dilution à réaliser pour obtenir une chute de burette de thiosulfate de sodium de 9,65 mL.

Données : - $[Na_2S_2O_3] = 0,028\ mol.L^{-1}$ - Volume prise d'essai = 10 mL

La relation littérale de la méthode de Bunsen est $[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3^{2-}]Vol_{S2O32-}}{Vol_{Cl2}}.71$ en $g.L^{-1}$ noté (1)

Or, la solution d'eau de Javel présente une concentration de 9,6 % c.a. soit 96 g $Cl_2.L^{-1}$ ce qui équivaut à 30,3 °chl.

$(1) \Rightarrow V_{S2O32-} = \frac{1}{71}\frac{2[Cl_2]Vol_{Cl2}}{[S_2O_3^{2-}]} = \frac{1}{71}\frac{2.96.10}{0,028} = 965,8\ mL$

Pour obtenir un volume de chute de burette de 9,65 mL, il faut réaliser une dilution au 1/100ème.

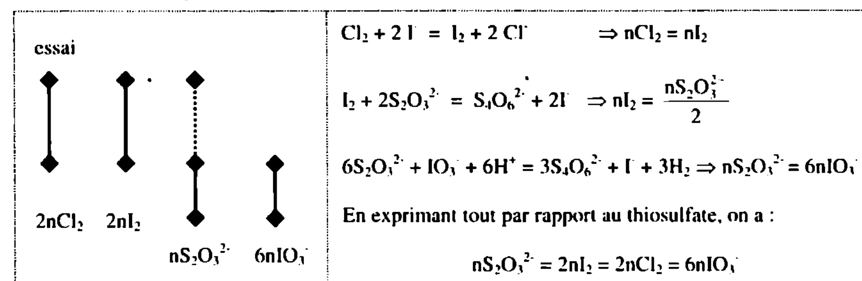
5.11 La concentration de Cl_2 par iodométrie selon la norme ISO 7393-3 est donnée par l'expression littérale suivante : $[Cl_2] = \frac{1}{2V_0}(V_4 c_1 - V_3 c_2)$.

⇨ Démontrer cette expression.

Données : - c_1 : concentration réelle du thiosulfate - c_2 : concentration de KIO_3
- V_0 : volume en mL de la prise d'essai
- V_3 : volume en mL de KIO_3 - V_4 : volume en mL de thiosulfate
- Protocole : 1 g KI, 2 mL d'H_3PO_4 ; V_4 de solution de thiosulfate ; V_0 de prise d'essai ; doser avec la solution d'iodate soit V_3.

Le protocole est le suivant : au volume de prise d'essai V_0, on additionne 1 g de KI puis V_4 de solution de thiosulfate de concentration c_1 (thiosulfate en excès) et on dose ce reliquat par l'iodate de concentration c_2 (V_3 de chute de burette versé).

Il s'agit d'un dosage en retour. Le dichlore réagit avec les ions iodure (KI ajouté) pour donner du diiode. Ce diiode est réduit par le thiosulfate ajouté en excès. Le reliquat de ce thiosulfate est dosé par l'iodate versé à la burette.
On peut symboliser le schéma du dosage et écrire les équations chimiques de réaction ainsi que les relations stœchiométriques comme suit :



$Cl_2 + 2\ I^- = I_2 + 2\ Cl^- \quad \Rightarrow nCl_2 = nI_2$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad \Rightarrow nI_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2}$

$6S_2O_3^{2-} + IO_3^- + 6H^+ = 3S_4O_6^{2-} + I^- + 3H_2 \Rightarrow nS_2O_3^{2-} = 6nIO_3^-$

En exprimant tout par rapport au thiosulfate, on a :

$nS_2O_3^{2-} = 2nI_2 = 2nCl_2 = 6nIO_3^-$

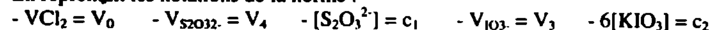
Du schéma du dosage, on peut déduire :



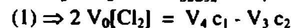
$nS_2O_3^{2-} = 2nCl_2 + 6nIO_3^-$ donc : $2nCl_2 = nS_2O_3^{2-} - 6nIO_3^-$ noté (1)

$(1) \Rightarrow 2V_{Cl2}[Cl_2] = V_{S2O32-}.[S_2O_3^{2-}] - 6V_{IO3-}.[KIO_3]$

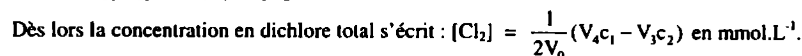
En reprenant les notations de la norme :



$- VCl_2 = V_0$ $- V_{S2O32-} = V_4$ $- [S_2O_3^{2-}] = c_1$ $- V_{IO3-} = V_3$ $- 6[KIO_3] = c_2$



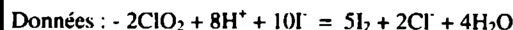
$(1) \Rightarrow 2\,V_0[Cl_2] = V_4\,c_1 - V_3\,c_2$



Dès lors la concentration en dichlore total s'écrit : $[Cl_2] = \frac{1}{2V_0}(V_4c_1 - V_3c_2)$ en $mmol.L^{-1}$.

5.12 La concentration de ClO_2 par iodométrie selon la norme NF EN 12671 est donnée par l'expression littérale suivante : $[ClO_2] = \frac{(V_1+V_2).c.67,5}{5V_S}.1000$ en $mg.L^{-1}$.

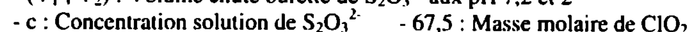
⇨ Démontrer cette expression.



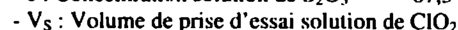
Données : $- 2ClO_2 + 8H^+ + 10I^- = 5I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$



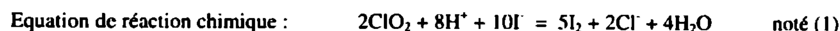
- $(V_1 ; V_2)$: Volume chute burette de $S_2O_3^{2-}$ aux pH 7,2 et 2



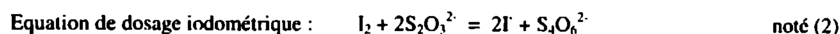
- c : Concentration solution de $S_2O_3^{2-}$ - 67,5 : Masse molaire de ClO_2



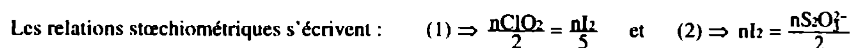
- V_S : Volume de prise d'essai solution de ClO_2



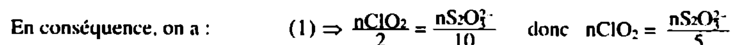
Equation de réaction chimique : $2ClO_2 + 8H^+ + 10I^- = 5I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$ noté (1)



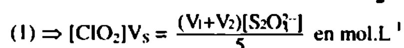
Equation de dosage iodométrique : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ noté (2)



Les relations stœchiométriques s'écrivent : $(1) \Rightarrow \frac{nClO_2}{2} = \frac{nI_2}{5}$ et $(2) \Rightarrow nI_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{2}$

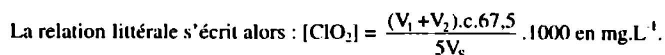


En conséquence, on a : $(1) \Rightarrow \frac{nClO_2}{2} = \frac{nS_2O_3^{2-}}{10}$ donc $nClO_2 = \frac{nS_2O_3^{2-}}{5}$



$(1) \Rightarrow [ClO_2]V_S = \frac{(V_1+V_2)[S_2O_3^{2-}]}{5}$ en $mol.L^{-1}$

Pour avoir l'expression littérale de la norme, il faut multiplier par 1000 pour passer en $mmol.L^{-1}$, multiplier par la masse molaire de ClO_2 soit 67,5 pour obtenir des $mg.L^{-1}$ et poser que c correspond à $[S_2O_3^{2-}]$



La relation littérale s'écrit alors : $[ClO_2] = \frac{(V_1+V_2).c.67,5}{5V_S}.1000$ en $mg.L^{-1}$.

Chapitre VI

HALOGENURES

Les halogénures sont les anions formés à partir de l'élément correspondant dans la famille des halogènes, soient : fluorure (F^-), chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), iodure (I^-) et astature (At^-). Dans ce chapitre, seul l'ion chlorure est traité.

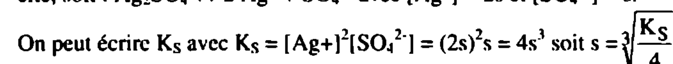
1. THEORIE DU DOSAGE

1.1. Généralités – Définitions

La solubilité s d'un solide est définie par le nombre de moles de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Une autre définition est la quantité maximale de matières de produits pouvant être dissoute dans un litre d'une solution donnée. Soit l'équation chimique suivante : $AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. La dissolution de s moles de chlorure d'argent AgCl dans un litre d'eau donne : $s = [Cl^-] = [Ag^+]$.

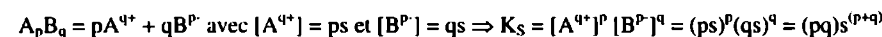
Pour des solutions diluées de sels très peu solubles (électrolytes), le produit des concentrations est constant lorsque la température l'est également. Il s'agit du produit de solubilité ou constante d'équilibre notée K_S avec $K_S = [Ag^+][Cl^-]$.

Un autre exemple intégrant des coefficients stoechiométriques différents de l'unité peut être cité, soit : $Ag_2SO_4 \Leftrightarrow 2\,Ag^+ + SO_4^{2-}$ avec $[Ag^+] = 2s$ et $[SO_4^{2-}] = s$.



On peut écrire K_S avec $K_S = [Ag+]^2[SO_4^{2-}] = (2s)^2s = 4s^3$ soit $s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$

Dans le cas général, les relations se notent comme suit :



$A_pB_q = pA^{q+} + qB^{p-}$ avec $[A^{q+}] = ps$ et $[B^{p-}] = qs \Rightarrow K_S = [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q = (ps)^p(qs)^q = (pq)s^{(p+q)}$

La précipitation dépend alors de la concentration de chacun des ions et du rapport avec le produit de solubilité correspondant. Cette notion est explicitée ci-dessous.

$K_S > [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q$	Solution insaturée (Tout le solide est dissous)	Pas de précipité formé
$K_S \leq [A^{q+}]^p\,[B^{p-}]^q$	Solution saturée (Le solide se dissout partiellement en cas d'égalité)	Existence de précipité

***Tableau 1** : Récapitulatif de la relation entre K_S et précipitation*

Ces relations ne sont valables que pour les solutions saturées d'électrolytes peu solubles. Si les concentrations en sels augmentent, il faut tenir compte de la force ionique.

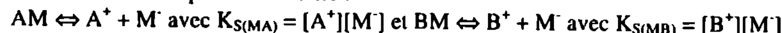
AgCl	Ag_2CrO_4	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Mg(OH)_2$	$MgCO_3$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
$1,8.10^{-10}$	$1,3.10^{-12}$	$10^{-8,3}$	$10^{-4,6}$	$3,4.10^{-8}$	10^{-5}	$10^{-15,9}$	10^{-38}

***Tableau 2** : Valeurs des K_S de composés importants dans le domaine de l'eau*

Il est à noter que plus la valeur de K_S est petite, plus la solubilité est faible. La formation du précipité d'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$) ne demande qu'une très faible concentration très faible en Fe^{3+}.

1.2. Notions d'ions communs

Soit un premier sel MA en solution. On ajoute un deuxième sel MB. Ces deux sels ont en commun l'ion M. On peut donc écrire :



$AM \Leftrightarrow A^+ + M^-$ avec $K_{S(MA)} = [A^+][M^-]$ et $BM \Leftrightarrow B^+ + M^-$ avec $K_{S(MB)} = [B^+][M^-]$

On désire connaître la solubilité du sel AM en présence de l'ion commun M^-. On a $[A^+] = \frac{K_{S(MA)}}{[M^-]}$. Or, la concentration en M^- a augmenté par l'apport de BM. On en déduit que la concentration en A^+ chute. Or, la solubilité de AM est donnée par $[A^+]$. En conséquence, l'addition d'un sel présentant un ion commun (ici M^-), provoque la diminution de la solubilité du premier électrolyte (ici AM).

L'exemple classique du chlorure d'argent peut être cité. A une solution saturée d'AgCl (s = $1{,}3.10^{-5}$ mol.L^{-1}), on ajoute 0,1 moles de NaCl sans variation de volume. L'équilibre s'écrit : $AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. Le sens 2 est favorisé suite à l'addition des ions Cl^- mais la concentration des ions Ag^+ est au plus égale à leur solubilité s soit $1.3.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

On a : $[Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{s^2}{[Cl^-]} = \frac{(1{,}3.10^{-5})^2}{(0{,}1)} = 1{,}69.10^{-9}$ mol.L^{-1}.

La solubilité est passée de $1{,}3.10^{-5}$ à $1{,}69.10^{-9}$ mol.L^{-1}, soit une diminution d'un facteur de 10^4 !. Ce phénomène permet d'augmenter la précision des dosages gravimétriques en évitant la perte de l'électrolyte à évaluer par solubilité.

1.3. Influence du pH et de la température

Les variations d'acidité du milieu réactionnel jouent un rôle important sur le phénomène de précipitation. L'addition d'acide chlorhydrique à une solution d'AgCl en équilibre avec le précipité provoque dans un premier temps une amélioration de la précipitation puis une dissolution du précipité car il y a formation d'un complexe argento-chlorhydrique suivant la réaction suivante : $AgCl + 2\,HCl = H_2[AgCl_3]$.
En fait, l'addition d'un acide provoque la dissolution d'un sel si l'anion de celui-ci est la base conjuguée d'un acide plus faible que le premier. Il s'agit en fait du déplacement mutuel des acides.

Le produit de solubilité est relié à l'enthalpie de la réaction. Dans le cas d'une dissolution endothermique la solubilité augmente avec la température. En effet, le nombre de molécules d'eau libre progresse aux dépens de l'eau liée. Il y a donc plus de molécules d'eau disponibles pour dissoudre les sels. En cas de chute de température, les ions reprécipitent.

2. METHODE DE DOSAGE

2.1. Principe

Selon la norme NF ISO 9297, les ions chlorures sont précipités à l'état de chlorure d'argent (AgCl) par une solution titrée de nitrate d'argent ($AgNO_3$). L'indicateur de fin de réaction est le chromate de potassium (K_2CrO_4) qui en présence d'un excès d'ions Ag^+ forme un précipité rouge.
Les équations chimiques de réactions s'écrivent comme suit :



$AgNO_3 + Cl^- = AgCl + NO_3^-$ (1) $\qquad CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ = Ag_2CrO_4$ (2)

Ce dosage doit être réalisé en milieu neutre car le chromate d'argent est soluble en milieu acide et forme un précipité noir d'oxyde d'argent en milieu basique.

2.2. Domaine d'application – Réactifs

La détermination de la concentration en ions chlorures est explicité par la norme NF ISO 9297 de février 2000. Il s'agit d'un dosage direct par précipitation des Cl^- par une solution de nitrate d'argent de concentration 0,02 mol.L^{-1} en présence d'un indicateur (chromate de potassium à 100 g.L^{-1}). La bonne réalisation du dosage est vérifiée par l'addition d'une solution référence de NaCl à 0,02 mol.L^{-1}. La gamme de dosage s'étend de 5 à 150 mg.L^{-1} de chlorure et même 400 mg.L^{-1} si on utilise une burette de capacité plus importante ou en diluant l'échantillon.

2.3. Mode opératoire

Le protocole expérimental est explicité dans le tableau 3. Ce dosage nécessite la réalisation d'un blanc (témoin).

Dosage échantillon	Dosage essai à blanc
➔ Volume de prise d'essai de 100 mL noté V_A	➔ Volume d'eau distillée de 100 mL
➔ Ajuster le pH si nécessaire. Ajouter 1 mL de chromate de potassium	➔ Ajouter 1 mL de chromate de potassium
➔ Doser avec la solution d'$AgNO_3$ 0,02 M jusqu'à l'apparition couleur brun rougeâtre (volume V_S)	➔ Doser avec la solution d'$AgNO_3$ 0,02 M jusqu'à l'apparition couleur brun rougeâtre (volume V_B inférieur à 0,2 mL)
➔ Ajouter 1 goutte de NaCl 0,02 M pour faire disparaître cette coloration	➔ Ajouter 1 goutte de NaCl 0,02 M pour faire disparaître cette coloration

***Tableau 3** : Réalisation de la norme NF ISO 9297*

Ce dosage doit se dérouler en milieu neutre légèrement alcalin (pH de 6,5 à 9). On ajuste l'acidité du milieu réactionnel par addition d'acide nitrique ou de soude (NaOH) de concentration 0,1 mol.L^{-1} selon la valeur du pH de l'échantillon. Un ajout de $CaCO_3$ ou de $NaHCO_3$ peut être envisagé pour en améliorer le pouvoir tampon.
En présence d'ions ammonium à des concentrations supérieures à 10 mg.L^{-1} dans l'échantillon, il est nécessaire d'ajuster le pH entre 6,5 et 7. Prélever une partie de l'échantillon afin de respecter les consignes précédentes et noter les volumes de NaOH ou d'HNO_3 ajoutés selon le cas en suivant le processus par pH-mètrie. Puis sur une autre partie de l'échantillon, ajouter les mêmes volumes d'acide ou de base sans vérifier le pH.

2.4. Expression des résultats

La concentration en chlorure, ρ_{Cl}, exprimée en mg Cl^-.L^{-1} est : $\rho_{Cl} = \frac{(V_S - V_B).c.f}{V_A}$

Avec : • V_A : volume en mL de prise d'essai (max : 100 mL et prendre en compte les dilutions éventuelles)
- V_B : volume en mL de la solution d'$AgNO_3$ utilisé pour le dosage du blanc
- V_S : volume en mL de la solution d'$AgNO_3$ utilisé pour le dosage de l'échantillon
- c : concentration de la solution d'$AgNO_3$ en $mol.L^{-1}$
- f : facteur de conversion égal à 35453 $mg.mol^{-1}$.

Le paramètre f est le facteur de conversion pour passer des $mol.L^{-1}$ de chlorure en $mg.L^{-1}$ soit 35453 $mg.mol^{-1}$.
La concentration en ions Cl^- doit être donnée à 1 $mg.L^{-1}$ près, avec seulement 3 chiffres significatifs.

Les interférences pouvant perturber ce dosage sont nombreuses. Certains ions en sont à l'origine. Les concentrations habituelles de constituants d'eaux souterraines, de surface et potable n'interfèrent pas dans le dosage. Par contre, cette méthode n'est pas applicable aux eaux fortement polluées à faible teneur en chlorure.

Substances interférentes	Concentration perturbante en $mg.L^{-1}$	Effets
• Bromures • Iodures • Sulfures • Cyanures • Hexacyanoferrates	3 5 0,8 1 2	Forment des composés insolubles avec l'argent
• Ammonium • $S_2O_3^{2-}$	100 200	Forment des complexes avec l'argent
• Sulfites • Fer (Fe^{2+})	70	Réduisent les ions chromates

***Tableau 4** : Composés minéraux perturbant le dosage des chlorure*

Ces interférences conduisent à une augmentation d'environ 2 % du résultat du dosage en présence de 70 $mg.L^{-1}$ de chlorures.

2.4. Interprétation

La norme NF ISO 9297 est une application de la méthode de Mohr. Ce dosage des chlorures répond à la définition des précipitations fractionnées. Soit un échantillon d'une solution de NaCl de concentration 0,02 $mol.L^{-1}$ et d'un volume de 100 mL.
Les équations (1) et (2) (cf 2.1) permettent d'écrire les produits de solubilité correspondants, soient :

$$(1) \Rightarrow [Ag^+][Cl^-] = K_{S_{AgCl}} = 1{,}2.10^{-10} \quad \text{et} \quad (2) \Rightarrow [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_{S_{Ag_2CrO_4}} = 1{,}7.10^{-12}$$

Quand le sel le plus soluble, en l'occurrence Ag_2CrO_4 précipite, il se trouve en équilibre avec AgCl. On peut donc écrire que (1) = (2), donc :

$$[Ag^+] = \frac{K_{SAgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{K_{SAg2CrO4}}{[CrO_4^{2-}]}} \Rightarrow \frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{K_{SAgCl}}{\sqrt{K_{SAg2CrO4}}} = \frac{1{,}2.10^{-10}}{\sqrt{1{,}7.10^{-12}}} = 9{,}2.10^{-5}$$

La concentration d'ions argent est égale à $9{,}2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Au point d'équivalence, on a égalité entre les concentrations d'Ag^+ et Cl^-, soit $[Ag^+] = [Cl^-]$.

En conséquence, (2) s'écrit :

$$[Cl^-]^2[CrO_4^{2-}] = K_{S_{Ag2CrO4}} \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{K_{SAg2CrO4}}{[Cl^-]^2} = \frac{K_{SAg2CrO4}}{K_{SAgCl}} = \frac{1{,}7.10^{-12}}{1{,}2.10^{-10}} = 1{,}4.10^{-2}$$

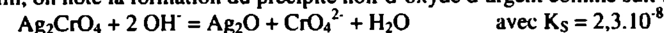
A cette valeur de concentration de l'ordre de $1{,}4.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, les ions chromate précipitent. Il ne faut pas dépasser cette valeur. Sinon, le précipité d'Ag_2CrO_4 ne pourra se former que si la concentration d'ions Ag^+ augmente ce qui provoquerait un dosage en excès des ions Cl^-.

Le dosage doit se dérouler en milieu légèrement alcalin (pH de 6,5 à 9). En solution acide, les ions chromates forment des ions dichromates selon la réaction suivante :



$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ = 2\,HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

A pH alcalin, on note la formation du précipité noir d'oxyde d'argent comme suit :



$$Ag_2CrO_4 + 2\,OH^- = Ag_2O + CrO_4^{2-} + H_2O \qquad \text{avec } K_S = 2{,}3.10^{-8}$$

3. INTERETS DE L'ION CHLORURE

La concentration moyenne ionique de l'eau de mer, soit la salinité, est de l'ordre de 35 $g.L^{-1}$. Les ions chlorures en représentent environ 55% soit 19 $g.L^{-1}$. La mer rouge présente une concentration ionique de 44$g.L^{-1}$ et la mer morte détient le record avec 270 $g.L^{-1}$.
Dans le cadre de la protection des canalisations, toute concentration de Cl^- supérieure à 250 $mg.L^{-1}$ provoquera à terme leur corrosion. En effet, les chlorures forment des sels solubles avec de nombreux ions métalliques empêchant la formation d'oxydes correspondants.

Les rôles physiologiques du chlorure sont nombreux et variés. Sa localisation est extracellulaire (plasma, liquide interstitiel et lymphe). Il permet de réguler l'excitabilité membranaire, le volume cellulaire et le pH intracellulaire. Il participe au maintien de la pression osmotique et au bilan hydrique.

Il faut noter que comme tout ion, le chlorure est échangé au niveau membranaire grâce à un canal dit chlorure. La mucoviscidose est un défaut génétique qui se traduit par un dysfonctionnement du dit canal ce qui provoque une augmentation de la viscosité du mucus pulmonaire et son accumulation.

EXERCICES

6.1

⇨ A partir de la norme NF ISO 9297, écrire la relation littérale donnant la concentration des ions chlorure en utilisant les normalités.

⇨ En déduire le choix de la concentration de la solution dosante de nitrate d'argent soit 0,02 $mol.L^{-1}$.

Relation littérale- Choix de la concentration

On a $N_{Cl}\,V_{PE} = N_{Ag}\,V_{BURETTE}$ (1)

$$(1) \Rightarrow N_{Cl} = \frac{N_{Ag}(V_{BURETTE} - V_{BLANC})}{V_{PE}} = \frac{0{,}02}{100}(V_{BU} - V_{BL}) = 2.10^{-4}(V_{BU} - V_{BL}) \text{ en Eq}$$

donc $N_{Cl} = 0,2\ (V_{BU} - V_{BL})$ en mEq = $(V_{BU} - V_{BL})$ en °F

On a une lecture directe sans effectuer de calculs. De plus, on a $1°F_{Cl^-} = 7,1\ mg.L^{-1}$. On peut écrire la relation suivante : $[Cl^-] = (V_{BU} - V_{BL}).\ 7,1$ en $mg.L^{-1}$.
La lecture directe est conditionnée au fait d'utiliser une solution de nitrate d'argent de concentration $0,02\ mol.L^{-1}$ soit 0,02 N.

6.2

➪ Calculer la concentration en chlorure correspondant à une chute de burette de 1 mL.

➪ Calculer la limite supérieure de dosage dans le cas d'une burette de 25 mL.

Données : - Volume chute blanc = 0,2 mL - Norme NF ISO 9297

On a $[Cl^-] = \frac{(V_S - V_B)[AgNO_3]}{V_A} 35453$ en $mg.L^{-1}$

$\Rightarrow$ si $V_S = 1$ mL alors $[Cl^-] = 5,6\ mg.L^{-1}$ et si $V_S = 25$ mL alors $[Cl^-] = 175\ mg.L^{-1}$

Il est à noter que la norme donne une concentration maximale dosable de $150\ mg.L^{-1}$ soit une chute de burette de 21 mL. En conséquence, toute chute de burette au-delà de cette limite doit entraîner une dilution de l'échantillon.

6.3

➪ Etablir la concentration d'Ag^+ nécessaire pour avoir précipitation d'AgCl dans les conditions expérimentales.

➪ Etablir la concentration d'Ag^+ nécessaire pour avoir le précipité formé avec le chromate de potassium dans les conditions expérimentales.

➪ Calculer la concentration en chlorures restantes dans l'essai quand le précipité décrit dans la question précédente commence à se former.

➪ Calculer le pourcentage de chlorures correspondant à la concentration calculée à la question précédente. Conclure sur l'interaction de la formation de ces deux précipités.

Données : - $K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}$ - $K_{S(Ag2CrO4)} = 2.10^{-12}$ - $[Cl^-] = 150\ mg.L^{-1}$
- $[CrO_4^{2-}]$ = concentration dans l'essai (1 mL solution à $100\ g.L^{-1}$)
- $Cr = 52\ g.mol^{-1}$

Concentration Ag^+ pour avoir AgCl

Pour avoir formation AgCl, il faut $[Ag^+][Cl^-] \geq K_{S(AgCl)}$ avec $[Cl^-] = 150\ mg.L^{-1} = 0,00422\ mol.L^{-1}$

Donc $[Ag+] \geq \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{1,8.10^{-10}}{4,22.10^{-3}} = 0,42.10^{-7}\ mol.L^{-1}$

Concentration Ag^+ pour avoir Ag_2CrO_4

On a la réaction suivante : $2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$

$[CrO_4^{2-}] \Rightarrow MMK_2CrO_4 = 194$ g donc solution est à $\frac{100}{194} = 0,515\ mol.L^{-1}$ soit pour 1 mL dans un volume total de 100 mL, on a $[CrO_4^{2-}] = 0,515.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$$\Rightarrow [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] \geq K_S \Rightarrow [Ag^+] \geq \sqrt{\frac{K_S}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.10^{-12}}{0,515.10^{-2}}} = 1,9.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

Concentration Cl^- pour avoir Ag_2CrO_4

Si Ag_2CrO_4 précipite alors $[Ag^+] = 1,9.10^{-5}\ mol.L^{-1}$ donc on a la formation d'AgCl puis d'Ag_2CrO_4

$$\Rightarrow [Cl^-]_{RESTANT} = \frac{K_S}{[Ag^+]} = \frac{1,8.10^{-10}}{1,9.10^{-5}} = 0,95.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

Pourcentage de Cl^-

$$\%\ Cl- = \frac{[Cl^-]_{RESTANT}}{[Cl^-]_{INITIAL}} = \frac{0,95.10^{-5}}{4,22.10^{-3}} = 0,0022 = 0,22\ \%$$

A la fin de la réaction, il reste donc 0,22 % des chlorures. On peut considérer que le dosage est total.

6.4

Soit une solution d'$AgNO_3$ de concentration $0,02\ mol.L^{-1}$(cf norme).

➪ Vérifier s'il y a précipitation au niveau de cette solution.
➪ Calculer combien de moles de $NaNO_3$ il faut ajouter pour avoir formation d'un précipité d'$AgNO_3$. $(pK_{S(AgNO3)} = 3,2)$

Vérification existence précipité
On a $Ag^+ + NO_3^- = AgNO_3$
Concentrations réelles $\Rightarrow [Ag^+] = [NO_3^-] = 0,02\ mol.L^{-1}$ donc $K_{Sréel} = 4.10^{-4}\ mol.L^{-1}$
Or, on a $pK_S = 3,2$ donc $K_{Sthéorique} = 10^{-3,2}$ ce qui correspond à $[Ag^+] = [NO_3^-] = 0,025\ mol.L^{-1}$
On a $K_{Sréel} < K_{Sthéorique}$ donc pas de formation de précipité

Nombre de moles $NaNO_3$
On a $[Ag^+] = 0,02\ mol.L^{-1}$ on pose $[NO_3^-] = 0,02 + n$
On a formation de précipité d'$AgNO_3$ si $K_{Sréel} \geq K_{Sthéorique}$

On a donc $[Ag^+][NO_3^-] = (0,02)(0,02 + n) = 10^{-3,2} = 6,3.10^{-4}\ mol.L^{-1}$

$\Rightarrow n = \frac{6,3.10^{-4} - 4.10^{-4}}{0,02} = 0,0115\ mol.L^{-1}$ Il faut ajouter 0,0115 moles de $NaNO_3$

6.5

➪ Calculer la masse des solides AgCl et Ag_3PO_4 que l'on peut dissoudre avant précipitation pour un volume d'un litre.
Données : - $K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}$ - $K_{S(Ag3PO4)} = 10^{-19,9}$

Cas d'AgCl
On a $AgCl = Ag^+ + Cl^-$ avec $K_{S(AgCl)} = 1,8.10^{-10}$ et $s = [Ag^+] = [Cl^-]$ donc $K_S = [Ag^+][Cl^-] = s^2$

$\Rightarrow s = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8.10^{-10}} = 1,34.10^{-5}\ mol.L^{-1}$ avec $MMAgCl = 143,5\ g.mol^{-1}$

Donc masse AgCl = $1{,}34.10^{-5}.142{,}5 = 1{,}9$ mg (pour un volume d'un litre)

Cas d'Ag_3PO_4

On a $Ag_3PO_4 = 3Ag^+ + PO_4^{3-}$ avec $K_{S(Ag_3PO_4)} = 10^{-19{,}9}$ et $[Ag^+] = 3s$ et $[PO_4^{3-}] = s$

donc $K_S = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = (3s)^3(s) = 27s^4 \quad \Rightarrow s = \sqrt[4]{\dfrac{K_S}{27}} = \sqrt[4]{\dfrac{10^{-19{,}9}}{27}} = 4{,}6.10^{-6}$ mol.L^{-1}

Donc masse $Ag_3PO_4 = MM_{Ag_3PO_4}.s = 419.4{,}6.10^{-6} = 1{,}93$ mg

---

6.6 ➪ Calculer la concentration du chromate de potassium (K_2CrO_4) nécessaire pour avoir formation du précipité correspondant au point d'équivalence du dosage précisé dans les données.

Données : - $[AgNO_3] = 0{,}02$ mol.L^{-1} - $V_{PE} = 100$ mL - $V_{eq} = 12{,}3$ mL
- $K_{SAg_2CrO_4} = 1{,}3.10^{-12}$ - $K_{SAgCl} = 1{,}8.10^{-10}$ - $MMAg_2CrO_4 = 194$

Calcul $[Ag^+]$

A l'équivalence $\Rightarrow$ n Ag^+ = nCl^- avec $[Cl^-] = \dfrac{[AgNO_3]V_{Eq}}{V_{PE}} = \dfrac{0{,}02.12{,}3}{100} = 2{,}46.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Donc $[Ag^+] = 2{,}46.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Calcul $[K_2CrO_4]$

On a $2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$ avec $[Ag^+] = 2s$ $[CrO_4^{2-}] = s$ et $K_S = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 4s^2$

Donc $[CrO_4^{2-}] = \dfrac{K_S}{[Ag^+]^2} = \dfrac{1{,}3.10^{-12}}{(2{,}46.10^{-3})^2} = 2{,}15.10^{-7}$ mol.L^{-1} = 0,041 mg.L^{-1}

La formation du précipité Ag_2CrO_4 se déroulera si $[CrO_4^{2-}]$ est supérieure ou égale à 10^{-2} mol.L^{-1}. Dans la norme, on utilise une solution à 100 g.L^{-1} soit environ 0,5 mol.L^{-1}, largement supérieure à la concentration minimale requise (50 fois supérieure). En fait, on démontre qu'une concentration de K_2CrO_4 comprise entre 4.10^{-6} et 25 mol.L^{-1} est correcte pour satisfaire les conditions du dosage. Une grande précision dans sa préparation n'a pas de sens (Pensons aux techniciens de laboratoire).

6.7 ➪ Calculer la concentration d'Ag^+ nécessaire pour avoir formation des précipités AgCl et Ag_2CrO_4.

Données : - $K_{SAg_2CrO_4} = 1{,}3.10^{-12}$ - $K_{SAgCl} = 1{,}8.10^{-10}$

On pose $[Cl^-] = [CrO_4^{2-}] \Rightarrow$ selon norme solution à 100 g.L^{-1} soit $\dfrac{100}{194} = 0{,}515$ mol.L^{-1}

De plus, selon les équations et les K_S, on peut écrire :

$K_{SAgCl} = [Ag^+][Cl^-]$ et $K_{SAg_2CrO_4} = [Ag+]^2[CrO_4^{2-}]$

$[Ag^+]_{AgCl} = \dfrac{K_S}{[Cl^-]} = \dfrac{1{,}8.10^{-10}}{0{,}515} = 3{,}5.10^{-10}$ et $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\dfrac{K_S}{[Cl^-]}} = \sqrt{\dfrac{1{,}3.10^{-12}}{0{,}515}} = 1{,}6.10^{-6}$

On a donc $\dfrac{[Ag^+]_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]_{AgCl}} = \dfrac{1{,}6.10^{-6}}{3{,}5.10^{-10}} = 0{,}45.10^4 = 4500$

Pour obtenir le précipité Ag_2CrO_4, il faut environ 4500 fois plus d'ions argentiques que dans le cas d'AgCl. Cette différence est à la base de la méthode de dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr.

6.8 ➪ Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans des solutions de NaCl de concentration respective 0,01 et 0,001 mol.L^{-1}.

On a $K_{SAgCl} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \dfrac{K_S}{[Cl^-]}$

Si $[Cl^-] = 0{,}01$ alors $[Ag^+] = \dfrac{1{,}8.10^{-10}}{10^{-2}} = 1{,}8.10^{-8}$ et $1{,}8.10^{-7}$ si $[Cl^-] = 0{,}001$ mol.L^{-1}

La solubilité de l'ion argent du chlorure d'argent baisse d'un facteur 10 si la concentration en chlorure est multipliée par 10 par addition de NaCl. Ce calcul montre que l'addition d'un ion commun fait chuter la solubilité d'un sel.

6.9 ➪ Calculer la solubilité du chromate d'argent dans des solutions de K_2CrO_4 de concentration respective 0,01 et 0,001 mol.L^{-1}.

Solution saturée donc : $K_{SAg_2CrO_4} = [Ag+]^2[CrO_4^{2-}] \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\dfrac{K_S}{[CrO_4^{2-}]}}$

Si $[CrO_4^{2-}] = 0{,}01$ alors $[Ag^+] = \sqrt{\dfrac{1{,}3.10^{-12}}{0{,}01}} = 1{,}14.10^{-5}$ et $1{,}14.10^{-4}$ si $[CrO_4^{2-}] = 0{,}001$ mol.L^{-1}

6.10 Soit 10 mL d'une solution d'$AgNO_3$ à 0,02 M.
➪ Calculer le volume de solution de NaCl à 0,02 M à ajouter pour observer la précipitation d'AgCl.

Pour avoir précipitation, il faut $[Ag^+][Cl^-] \geq K_S \Rightarrow [Cl^-] \geq \dfrac{K_S}{[Ag^+]} = \dfrac{1{,}8.10^{-10}}{0{,}02} = 0{,}9.10^{-8}$ mol.L^{-1}

Le volume total est de 10 mL ce qui correspond à nCl^- = $0{,}9.10^{-10}$ moles de Cl^-.

La solution de NaCl à ajouter présente une concentration de 0,02 M.

Il faut donc $(\dfrac{1000}{0{,}02}0{,}9.10^{-10}) = 45000.10^{-10} = 4{,}5.10^{-6}$ mL de la solution de NaCl.

Or, une goutte présente un volume de 0,05 mL. Le volume à ajouter est d'environ 1/10000ème de goutte. En conséquence, la précipitation d'AgCl est immédiate.

6.11 Un échantillon d'eau contient à la fois des ions chlorure, bromure et iodure. On verse une solution d'$AgNO_3$.

⇨ Donner l'ordre d'apparition des précipités.

⇨ Calculer les concentrations respectives en I^- et Br^- pour avoir précipitation simultanée. (AgI, AgBr en même temps qu'AgCl).

Données : - $K_{SAgBr} = 5.10^{-13}$ - $K_{SAgI} = 4,5.10^{-17}$ - $K_{SAgCl} = 1,8.10^{-10}$

Ordre apparition précipités

Précipité	Produit solubilité	Solubilité	$[Ag^+]$ minimale
AgCl	$K_S = [Ag^+][Cl^-]$	$s^2 \geq K_S \Rightarrow s \geq \sqrt{K_S} = \sqrt{1{,}8.10^{-10}} = 1{,}34.10^{-5}$	$1{,}34.10^{-5}$ mol.L^{-1}
AgBr	$K_S = [Ag^+][Br^-]$	$s^2 \geq K_S \Rightarrow s \geq \sqrt{K_S} = \sqrt{5.10^{-13}} = 0{,}07.10^{-5}$	$0{,}07.10^{-5}$ mol.L^{-1}
AgI	$K_S = [Ag^+][I^-]$	$s^2 \geq K_S \Rightarrow s \geq \sqrt{K_S} = \sqrt{4{,}5.10^{-17}} = 0{,}0006.10^{-5}$	$0{,}0006.10^{-5}$ mol.L^{-1}

L'ordre de précipitation est fonction de la valeur de la concentration d'Ag^+ pour la formation du précipité. En conséquence, on a apparition d'AgI puis d'AgBr puis d'AgCl.

Concentration en I^-

$$[Ag^+][Cl^-] = K_S \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_S}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{[Cl^-]} \quad (1) \qquad \text{et} \qquad [Ag^+][I^-] = 4{,}5.10^{-17} \quad (2)$$

On remplace $[Ag^+]$ dans (2) par son expression (1), on a donc :

$$\frac{1{,}8.10^{-10}}{[Cl^-]}[I^-] = 4{,}5.10^{-17} \quad \Rightarrow \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{4{,}5.10^{-17}}{1{,}8.10^{-10}} = 2{,}5.10^{-7}$$

Pour avoir précipitation d'AgI en même temps que AgCl, il suffit que la concentration en iodure soit 4 millions de fois plus petite que celle en chlorure. Toute présence d'iodure perturbe fortement le dosage des ions Cl^- par la méthode de Mohr.

Concentration en Br^-

$$\text{On a toujours } [Ag^+] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{[Cl^-]} \quad (1) \qquad \text{et} \qquad [Ag^+][Br^-] = 5.10^{-13} \quad (3)$$

$$\text{Ce qui donne : } (3) \Rightarrow \frac{1{,}8.10^{-10}}{[Cl^-]}[Br^-] = 5.10^{-13} \qquad \Rightarrow \frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{5.10^{-13}}{1{,}8.10^{-10}} = 2{,}8.10^{-3}$$

Dans le cas présent, la concentration des ions Br^- doit être 360 fois plus faible que celle des chlorures pour avoir précipitation simultanée. Les interférences seront moindres que celles des ions iodures. Il est à noter que la norme précise les limites de concentration des différents ions interférant sur le dosage en tenant compte de la concentration minimale des Cl^- décelable selon le tableau ci-dessous.

Br^- : 3 mg.L^{-1} = $3{,}75.10^{-5}$ mol.L^{-1}	I^- : 5 mg.L^{-1} = 4.10^{-5} mol.L^{-1}	Cl^- : 5 mg.L^{-1} = 14.10^{-5} mol.L^{-1}

Si la concentration en ion chlorure est égale à la limite détectable, soit 5 mg.L^{-1} et en utilisant les rapports calculés précédemment, on calcule les concentrations en I^- et Br^- qui perturberont le dosage.

$$[Br^-] = \frac{[Cl^-]}{\text{rapport}} = \frac{5}{360} = 0{,}014 \text{ mg.L}^{-1} \text{ et } [I^-] = \frac{[Cl^-]}{4.10^6} = 1{,}25.10^{-6} \text{ mg.L}^{-1}$$

Les interférences sont certaines. Le cas échéant, le dosage des Br^- et I^- sera effectué séparément et le résultat du dosage des chlorure sera corrigé.

6.12 On verse une solution d'$AgNO_3$ dans 20 mL d'une solution contenant des ions chlorures à une concentration de 10^{-1} mol.L^{-1} et des ions chromates CrO_4^{2-} à une concentration de 10^{-3} mol.L^{-1}.

⇨ Donner l'ordre d'apparition des précipités.

⇨ Calculer la concentration en Cl^- dans le mélange quand le deuxième précipité apparaît.

⇨ Comparer la valeur trouvée à la concentration initiale. Conclure.

On dose un échantillon d'eau. Le volume de prise d'essai est de 100 mL auquel on ajoute 1 mL de chromate de potassium (solution S) de concentration 50 g.L^{-1}. On verse alors une solution S_1 d'$AgNO_3$ obtenue par dissolution d'une masse m_1 égale à 4,79 g dans un litre d'eau. L'équivalence est obtenue pour un volume de chute de burette de nitrate d'argent de 8,5 mL noté V_E.

⇨ Calculer la concentration molaire des ions Ag^+ dans la solution S_1.

⇨ Calculer la concentration molaire des ions chromates dans la solution S.

⇨ Donner la concentration molaire en ions chlorures dans l'échantillon.

⇨ Montrer que la teneur T en chlorures de cette eau analysée peut s'écrire sous la forme $T = V_E$. 0,282 exprimée en mEq.L^{-1}.

⇨ Calculer la valeur de T. Conclure.

Données : - $AgNO_3$ = 169,8 g.mol^{-1} - K_2CrO_4 = 194,2 g.mol^{-1}
- $K_{S1} = K_S(AgCl) = 1{,}6.10^{-10}$ - $K_{S2} = K_S(Ag_2CrO_4) = 1{,}7.10^{-12}$

Ordre d'apparition des précipités

- Précipité d'AgCl

$$\text{On a} \quad Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)} \quad \Rightarrow [Ag^+][Cl^-] = K_{S1} \Rightarrow [Ag^+] > \frac{K_{S1}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}6.10^{-10}}{10^{-1}} = 1{,}6.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Précipité d'Ag_2CrO_4

$$\text{On a} \quad 2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 \quad \Rightarrow [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_{S2} \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{S2}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1{,}7.10^{-12}}{10^{-3}}}$$

En effectuant le calcul, on trouve : $[Ag^+] = 4{,}1.10^{-5}$ mol.L^{-1}

En conséquence, le premier précipité à se former est AgCl qui nécessite une concentration minimale de $1{,}6.10^{-9}$ mol.L^{-1} en Ag^+ dans les conditions expérimentales pour le faire, puis Ag_2CrO_4 qui demande lui une concentration en ions argent de $4{,}1.10^{-5}$ mol.L^{-1} pour passer à l'état solide.

Concentration en Cl^-

Lorsque Ag_2CrO_4 se forme alors $[Ag+] = 4{,}1.10^{-5}$ mol.L^{-1}

$$\text{Donc } [Cl^-]_{restant} = \frac{K_{S1}}{[Ag^+]} = \frac{1{,}6.10^{-10}}{4{,}1.10^{-5}} = 0{,}39.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \qquad \text{or, } [Cl^-]_{initiale} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

En conséquence, on a $\frac{[Cl^-]_{restant}}{[Cl^-]_{initial}} = \frac{0,39.10^{-5}}{10^{-1}} = 0,39.10^{-4}$ soit 0,0039 %

La quasi-totalité des ions chlorures est dosée puisqu'il en reste 0,0039 % de la concentration initiale.

Concentration ions CrO_4^{2-} et Ag^+ dans les solutions S et S_1

• $[Ag^+] = \frac{m_{AgNO3}}{MM_{AgNO3}} = \frac{4,79}{169,8} = 0,0282$ mol.L^{-1} • $[CrO_4^{2-}] = \frac{m_{K2CrO4}}{MM_{K2CrO4}} = \frac{50}{194,2} = 0,257$ mol.L^{-1}

Concentration en ions Cl^-

On a $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)} \Rightarrow nCl^- = nAg^+ \Rightarrow [Cl^-] = \frac{[Ag^+]V_E}{V_{PE}} = \frac{0,0282.8,5}{100} = 0,0024$ mol.L^{-1}

Etablissement expression T

On a $T = [Cl^-] = \frac{0,0282}{100}V_E.1000$ en mmol.L^{-1} avec 1 mEq.L^{-1} = 1 mmol.L^{-1}

En conséquence, on a $T = 0,282V_E$ en mEq.L^{-1}

On a donc : T = 0,282.8,5 = 2,397 mEq.L^{-1} soit 2,397.35,5 = 85,09 mg.L^{-1}

Cette teneur est inférieure à la valeur référence soit 200 mg.L^{-1}.

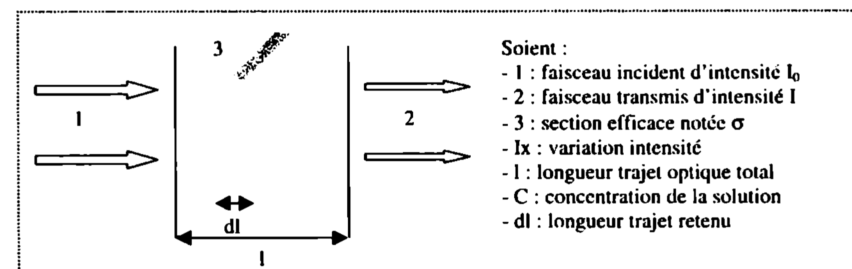
Partie C : Analyses spectrophotométriques

Chapitre I

GENERALITES SUR LA SPECTROPHOTOMETRIE

1. FONDEMENTS THEORIQUES DE LA LOI DE BEER-LAMBERT

La lumière qui traverse un milieu aqueux coloré ou non est en partie absorbée par les molécules constituant le dit milieu et en partie transmise. L'absorption dépend de la longueur d'onde, de la longueur du trajet optique, de la nature chimique du milieu et de sa concentration en corps dissous, du solvant et accessoirement de la température.
Soit le montage suivant :



La variation de l'intensité dI sur le trajet dl est fonction de la concentration en molécules de la solution, de la section efficace qui représente la surface recevant la lumière et d'I_x.
On peut écrire $dI = -I_x\sigma C dl$ notée (1)
Le signe moins permet de quantifier que le phénomène est une baisse de l'intensité avec I inférieur à I_0. En effet, la loi ne peut s'appliquer qu'en absence de fluorescence ou de phosphorescence.

En répartissant de chaque côté de l'égalité, les éléments semblables, on a (1) $\Rightarrow -\frac{dI}{I_x} = \sigma C dl$.

L'intégration entre I_0 et I d'une part et entre 0 et l d'autre part permet de résoudre le problème, soit :

(1) $\Rightarrow -\int_{I_0}^{I}\frac{dI}{I} = \int_0^l \sigma C dl = \sigma C\int_0^l dl$ ce qui donne (1) $\Rightarrow -(\ln I - \ln I_0) = \ln(\frac{I_0}{I}) = \sigma Cl$ notée (2)

La quantité $\frac{I}{I_0}$ est définie comme la transmittance notée T. Il s'agit d'une grandeur sans unité qui représente le pourcentage de l'intensité du faisceau transmis par rapport à celle du faisceau incident. La quantité $\log(\frac{I_0}{I})$ est l'absorbance notée A sans unité.

On a donc $A = \log(\frac{I_0}{I})$ avec $T = \frac{I}{I_0}$ donc $A = \log(\frac{1}{T}) = -\log(T)$.

L'expression (2) peut être simplifiée en considérant les logarithmes népériens et décimaux.

En effet, on a $\log x = \frac{\ln x}{\ln 10} \Rightarrow \ln x = 2{,}303 \log x$.

$(2) \Rightarrow \ln(\frac{I_0}{I}) = 2{,}303 \log(\frac{I_0}{I}) = 2{,}303$ A ce qui donne $2{,}303\,A = \sigma Cl \Rightarrow A = \frac{\sigma}{2{,}303} Cl$.

En posant $\varepsilon = \frac{\sigma}{2{,}303}$, on a $A = \varepsilon Cl$ notée (3).

Pour caractériser le plus précisément la mesure effectuée, on note la longueur d'onde utilisée dans l'expression (3) qui devient $A_\lambda = \varepsilon_\lambda Cl$.

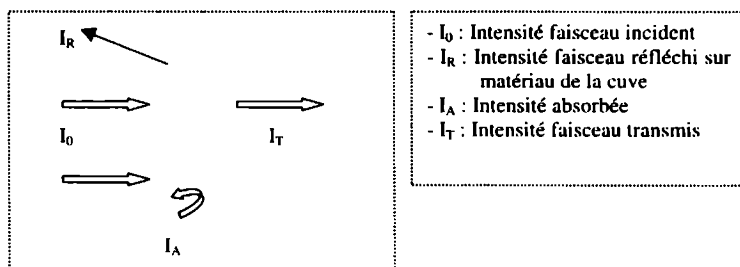
L'expression (3) est la forme la plus utilisée de la loi de Beer-Lambert. Néanmoins, on peut également écrire $(\frac{I_0}{I}) = 10^{\varepsilon Cl} \Rightarrow I = I_0.10^{-\varepsilon Cl}$.

Il est à noter que les caractéristiques des paramètres de la loi de Beer-Lambert sont les suivantes :

- A : absorbance sans unité
- ε : coefficient d'absorption moléculaire ou molaire en $mol^{-1}.cm^{-1}.L$ ou $mol^{-1}.cm^{-1}.dm^{-3}$
- C : concentration de l'espèce chimique donnée en $mol.L^{-1}$ ou $mol.dm^{-3}$.

Il est à noter qu'ε devient coefficient d'absorption massique dont l'unité est $g^{-1}.cm^{-1}.L$ à condition que la concentration soit exprimée en $g.L^{-1}$.

La représentation des intensités peut être schématisée sur le document suivant :



- I_0 : Intensité faisceau incident
- I_R : Intensité faisceau réfléchi sur matériau de la cuve
- I_A : Intensité absorbée
- I_T : Intensité faisceau transmis

Le bilan des intensités s'écrit : $I_0 = I_R + I_T + I_A$ notée (4)

L'intensité réfléchie sur le matériau de la cuve peut représenter jusqu'à 4% du faisceau incident. Pour l'éliminer, on utilise une cuve de référence.

Dès lors, l'expression (4) s'écrit $I_0 = I_T + I_A$.

La loi présente une propriété intéressante : l'additivité. L'absorbance d'un mélange est égale à la somme des absorbances de chaque composant du mélange à une λ donnée. Soit un mélange de deux composés a et b présentant respectivement les absorbances A_a et A_b et les coefficients ε_a et ε_b, alors on a :

$$A_{totale} = A_a + A_b = \varepsilon_a C_a l + \varepsilon_b C_b l \Rightarrow A_{totale} = \sum_1^n \varepsilon_n C_n l = l \sum_1^n \varepsilon_n C_n$$

Si le mélange comporte plusieurs composés, il faut traiter le mélange avec autant de longueurs d'onde spécifique du pic d'absorbance de chaque espèce. En conséquence, la résolution mathématique fait appel au calcul matriciel.

La loi exprime la dépendance de l'absorption de la lumière par la ou les molécules concernées en fonction de leur concentration. Elle prévoit un comportement linéaire entre le logarithme décimal de la transmittance et la concentration de l'espèce absorbante dont la pente est appelée coefficient d'absorption. Suite à des travaux sur les variations suivant la longueur du chemin optique, on peut considérer que la majeure partie de l'absorption s'effectue à la longueur d'onde correspondante au pic de la raie et ce, sur le premier centimètre du chemin optique. La loi pose comme hypothèse que les concentrations et coefficients d'extinction de chaque espèce soient constants sur toute la longueur l du chemin d'absorption ce qui implique l'absence de gradients de température et un mélange tout à fait homogène.

2. LIMITES DE LA LOI

Lambert avait émis la nécessité d'utiliser un faisceau de lumière parallèle et monochromatique. En fait, il est impossible d'avoir une lumière répondant à cette condition. Si le faisceau est achromatique, la formulation de Beer-Lambert n'est applicable que si le coefficient ε est indépendant de la longueur d'onde utilisée. La loi d'absorption dépend de la résolution du spectrophotomètre. Une longueur d'onde la plus précise possible ou plus exactement une largeur de la bande spectrale obtenue par un monochromateur est indispensable.

Chaque molécule dont on veut mesurer la concentration doit absorber la lumière indépendamment de toute autre. Autrement dit, aucune interférence du spectre de la molécule étudiée ne doit exister avec ceux des autres présentes dans le mélange. Dès lors, la loi n'est applicable qu'à de faibles concentrations et pour des chemins optiques de faible longueur. Dans le cas contraire, le tracé $\ln(\frac{I_0}{I})$ en fonction de la teneur n'est plus linéaire et commence à dévier à partir d'une certaine valeur du produit de la concentration par la longueur du chemin d'absorption.

Aucune fluorescence du milieu est une autre condition. En effet, certains composés organiques ou minéraux émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons. Ils réémettent l'énergie reçue en totalité ou en partie sous forme d'un rayonnement qui cesse dès que l'excitation lumineuse s'arrête. Les milieux ne doivent présenter aucun trouble car les particules colloïdales diffusent la lumière émise par effet Tyndall qui est un phénomène tout à fait comparable avec les phares d'une voiture par temps de brouillard. L'application de la loi exige l'absence de transformations photochimiques et de formation d'espèces ioniques du composé analysé. Enfin, le mélange doit être tout à fait homogène et des gradients de température absents.

3. PRINCIPE DES DOSAGES

3.1. Photométrie directe ou indirecte

Le premier cas à examiner est la photométrie directe. Le composé à doser présente une absorption intrinsèque à une ou plusieurs longueurs d'onde. On appelle chromophore un soluté ou molécule dont un groupement d'atomes est responsable de sa couleur c'est-à-dire la propriété d'absorber l'énergie des photons d'une longueur d'onde précise tandis que les autres sont soit transmises soit diffusées. On peut citer la couleur vraie de l'échantillon détectée à 440, 525 et 620 nm, la détection du sang à 440 et 700 nm, les matières organiques à 254 et 550 nm et les nitrates à 254 nm.

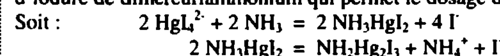
Mais la majeure partie des dosages nécessite pour utiliser la spectrophotométrie visible l'addition d'un ou plusieurs réactifs qui réagissent avec le composé à doser pour former une association ou un complexe qui va absorber.

Composé dosé	Réactif ajouté	Composé ou complexe formé	λ de lecture	Norme
Ammonium (Méthode Nessler)	Iodo-mercurate de potassium alcalin	Dimercuriammonium	420	NF T 90-015-3
Ammonium (Indophénol)	Solution alcaline chlorée de phénol	Bleu d'indophénol	630	NF T 90-015-2
Dichlore (DPD)	N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine	Complexe rouge	510	NF T 90-037-2
Fer	Phénanthroline-1,10	Fer-Orthophénanthroline	510	NF T 90-017
Nitrite (Diazotation)	Amino-4-benzène sulfonamide et dichlorhydrate de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane	Complexe coloré pourpre	540	NF T 90-013
Phosphore	Solution acide ions molybdate et antimoine	Complexe "bleu de molydène"	880	NF T 90-023

Dosage ion ammonium par réactif de Nessler (NF T 90-015-3)

En présence d'ammoniaque, l'iodo-mercurate de potassium alcalin est décomposé. On a formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage des ions ammonium.

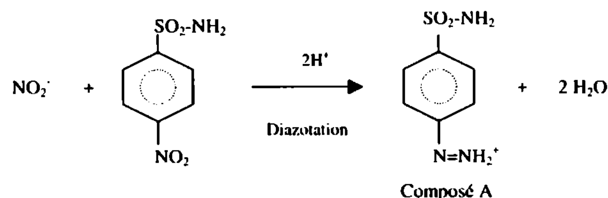
Soit :

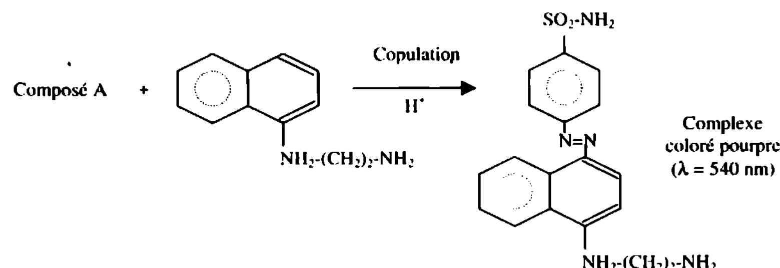


$2\ HgI_4^{2-} + 2\ NH_3 = 2\ NH_3HgI_2 + 4\ I^-$

$2\ NH_3HgI_2 = NH_2Hg_2I_3 + NH_4^+ + I^-$

Dosage ion nitrite par diazotation avec réactif amino-4-benzène sulfonamide (Shinn)





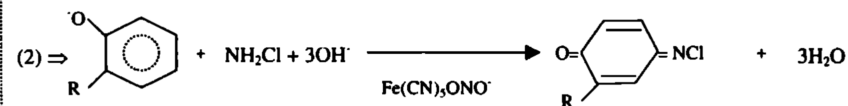
Complexe coloré pourpre (λ = 540 nm)

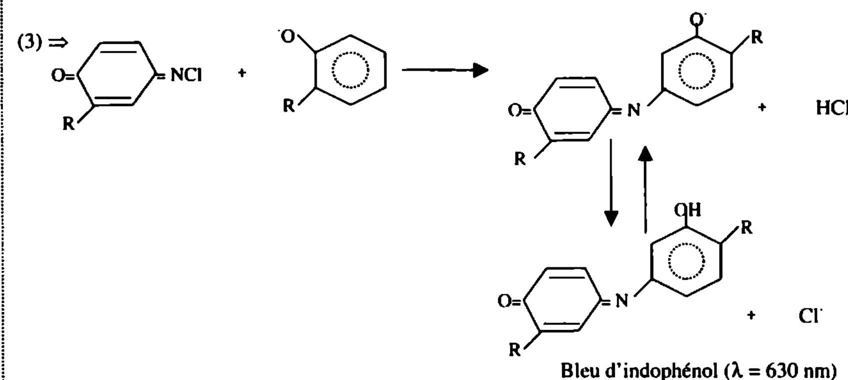
Dosage ions ammonium au bleu d'indophénol (NF T 90-015-2)

En milieu alcalin (pH 9,8 à 11,4 nécessaire), les NH_4^+ traités par une solution de chlorure et de phénol, sous action de nitroprussiate ($Fe(CN)_5ONO^-$) qui est un catalyseur, donnent du bleu d'indophénol. La formation de précipités de type $Mg(OH)_2$ est empêchée par le citrate qui induit un complexe avec le magnésium. La réaction se déroule en 3 étapes.



(1) ⇒ $NH_3 + {}^-OCl = NH_2Cl + OH^-$

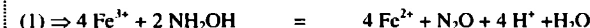




Bleu d'indophénol (λ = 630 nm)

Dosage ions ferreux avec phénanthroline (NF T 90-017)

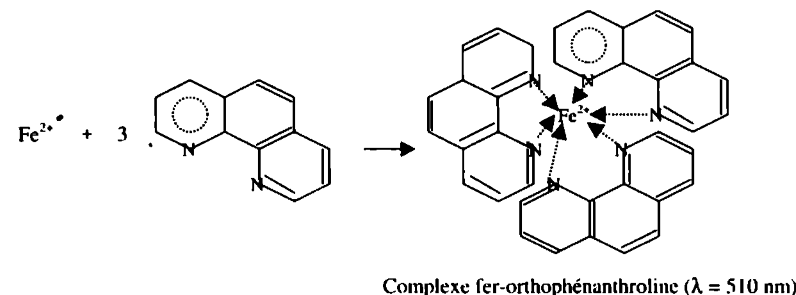
Les ions Fe^{3+} sont réduits par l'hydroxylamine (NH_2OH). Puis l'ortho-phénanthroline réagit avec les ions Fe^{2+} pour former un complexe rouge orangé. Pour stabiliser la coloration dans une gamme de pH de 2 à 9, on ajoute une solution d'acétate d'ammonium-acide acétique pour tamponner le milieu.



(1) ⇒ $4\ Fe^{3+} + 2\ NH_2OH = 4\ Fe^{2+} + N_2O + 4\ H^+ + H_2O$



(2) ⇒ Fe^{2+} + 3 o-phénanthroline = $[Fe(o\text{-phénanthroline})_3]^{2+}$



Complexe fer-orthophénanthroline (λ = 510 nm)

Dosage du phosphore (NF T 90-023)

Il s'agit de la méthode du complexe au molybdate d'ammonium de Murphy et Riley (1962). La réaction des ions phosphate et molybdate donne naissance à un complexe phosphomolybdique jaune (en fait, complexe d'antimonyl-phosphomolybdate) qui est réduit par l'acide ascorbique en un complexe "bleu de molybdène". Le nombre d'oxydation de l'élément molybdate passe de +IV à +V. Le dernier complexe appartient à la famille des hétéropolymolybdates ($[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ où X peut être le phosphore (V), l'arsenic (V) et le silicium (IV). Ces hétéroatomes X^{n+} constituent une interférence pour le dosage des phosphates.
Il est noter que l'antimoine (Sb) ajouté permet de réduire considérablement le temps de réaction. Il a donc un rôle de catalyseur.

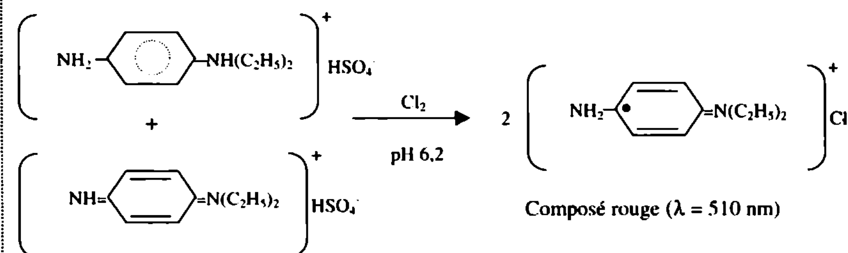
Soit : 

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_3PO_4.12MoO_3 + 21\ NH_4^+ + 12\ H_2O$$

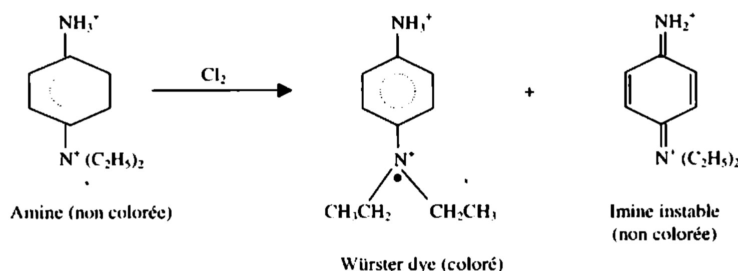
$(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$ (n.o. Mo = +IV) réduit par acide ascorbique
$\Rightarrow$ complexe "bleu de molybdène" (λ = 700/880 nm)

Dosage du dichlore par DPD (NF T 90-037-2)

Réaction directe avec la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine avec formation d'un composé rouge (sous forme de radical) stable à un pH compris entre 6,2 et 6,5.



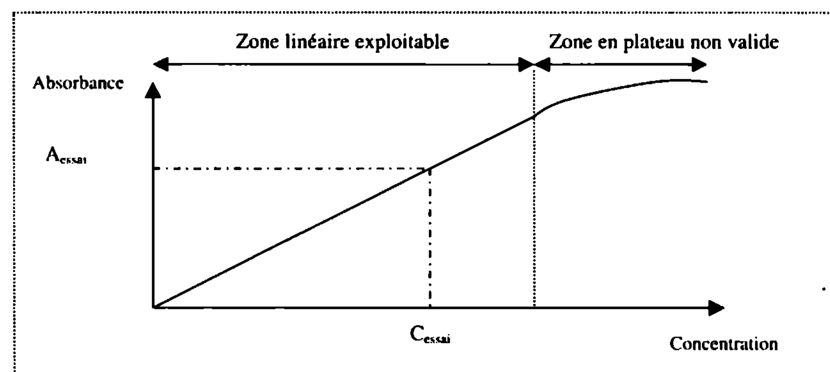
Une autre interprétation est la formation d'un radical (Würster dye) comme suit :



Il est à noter que l'imine ne se forme que si la concentration en Cl_2 est forte ce qui donne un "fading" de l'absorbance

3.2. Mesure après réalisation d'une gamme d'étalonnage

On réalise une série comportant un certain nombre d'étalons en respectant le protocole de mise en œuvre. Ils sont réalisés à partir d'une solution étalon de concentration précise du même composé à doser. Leur concentration et celle de l'essai doit respecter la loi de Beer-Lambert en particulier la zone de linéarité autrement dit présenter de faibles teneurs. Le volume total de chaque étalon et celui des essais doit être rigoureusement identique. La concentration des étalons doit être régulièrement répartie et celle de l'essai centrée sur la gamme. Un blanc de gamme est réalisé dans les mêmes conditions mais en remplaçant la solution étalon par de l'eau distillée. Le mode opératoire peut préconiser la mise en place d'un témoin réactif identique à l'essai mais en substituant la prise d'essai de l'échantillon par un même volume d'eau distillée. La lecture des absorbances correspondantes aux différents étalons permet de tracer une droite d'étalonnage. La détermination de la concentration de l'échantillon se fait après report de la valeur de son absorbance sur la droite et avoir vérifié le domaine de validité.



Dans la partie linéaire, la détermination de coefficient ε est possible. L'équation de la droite est de la forme $y = ax$ soit Absorbance $A = aC$ avec $a = \varepsilon l$.

On a pente $a = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta A}{\Delta c}$ en $mol^{-1}.L$ et $\varepsilon = \frac{a}{l}$ en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$

La valeur du paramètre l (longueur du chemin optique) est connue et est généralement égale à 1 cm. Dans ce cas, le coefficient ε est égal à la pente. Dès lors, sa connaissance permet de déterminer la concentration d'un essai en réalisant simplement un blanc et l'échantillon en posant l'égalité suivante : $C_{essai} = \frac{A_{essai} - A_0}{\varepsilon}$ avec A_0 : absorbance du blanc.

L'introduction du coefficient de la droite d'étalonnage préétablie au niveau de la mémoire d'un spectrophotomètre permet d'obtenir des lectures très rapides des concentrations.

3.3. Mesure par rapport à un étalon

On réalise un blanc, un étalon de concentration connue puis l'échantillon. La lecture de la teneur de l'essai se réalise proportionnellement à la valeur de l'étalon. On distingue les étalons externe ou interne.
Dans le premier cas, on mesure l'absorbance notée A_{essai} d'un échantillon de concentration à déterminer C_{essai} en même temps qu'un étalon de même espèce chimique de concentration connue.

On peut écrire que $A_{essai} = \varepsilon C_{essai} l$ et $A_{étalon} = \varepsilon C_{étalon} l$.

On en déduit le rapport $\frac{A_{essai}}{A_{étalon}} = \frac{\varepsilon C_{essai} l}{\varepsilon C_{étalon} l} \Rightarrow \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} = \frac{C_{essai}}{C_{étalon}} \Rightarrow C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon}$ (5)

Si on considère l'absorbance du blanc notée A_0, (5) devient : $C_{essai} = \frac{(A_{essai} - A_0)}{(A_{étalon} - A_0)} C_{étalon}$.

Dans le cas de l'étalon interne, on mesure l'absorbance A_x de la solution de concentration C_x inconnue et de volume V_x. Puis, on ajoute un volume ΔV faible par rapport à V_x d'une solution standard de concentration C_s. On a alors l'absorbance A_{xs} notée xs car elle correspond à l'addition d'une quantité s à celle préexistante x dans l'échantillon.

On peut alors écrire : $A_x = \varepsilon C_x l$ notée (6) et $A_{xs} = \varepsilon C_{xs} l$ notée (7)

Le volume $V_x + \Delta V$ contient les moles de la solution inconnue et celles ajoutées soit $V_x C_x + \Delta V C_s$

Donc : $C_{xs}(V_x + \Delta V) = V_x C_x + \Delta V C_s$ ce qui implique $C_{xs} = \frac{V_x C_x + \Delta V C_s}{V_x + \Delta V}$ notée (8)

L'équation (7) devient : $A_{xs} = \varepsilon(\frac{V_x C_x + \Delta V C_s}{V_x + \Delta V})l$

De (6) et (8), on tire l'expression de $C_x \Rightarrow C_x = C_s(\frac{\Delta V A_x}{A_{xs} - V_x(A_x - A_{xs})})$

Le choix de l'étalon est essentiel. Toutes les conditions de la loi de Beer-Lambert doivent être respectées. Plus particulièrement, la concentration de l'étalon doit être la plus proche possible de celle supposée de l'essai et l'expérimentateur doit suivre le protocole de réalisation d'un étalon de la gamme d'étalonnage.

Chapitre II

ELEMENT AZOTE

1. GENERALITES

1.1. Formes chimiques

L'élément azote se décline selon de nombreux composés chimiques qui existent sous les formes solubles et gazeuses. Une autre classification peut se baser selon leur nature, à savoir minérale ou organique.

Nom	Formule	Nature	Forme
Ammoniac	NH_3	Minérale	Gazeuse
Ammonium	NH_4^+	Minérale	Soluble
Acide aminé	$RCHCOOH$ (NH_2)	Organique	Soluble
Acide nitreux	HNO_2	Minérale	Soluble
Acide nitrique	HNO_3	Minérale	Soluble
Diazote	N_2	Minérale	Gazeuse
Nitrate	NO_3^-	Minérale	Soluble
Nitrite	NO_2^-	Minérale	Soluble
Monoxyde d'azote	NO	Minérale	Gazeuse
Protoxyde d'azote	N_2O	Minérale	Gazeuse
Protéine	RNH_2	Organique	Soluble

***Tableau 1** : Classification des différentes formes de l'élément azote*

Les nombres d'oxydation des différentes molécules sont répertoriés dans le tableau :

Formes	NH_4^+ ; NH_3	N_2	N_2O	NO	NO_2^- ; HNO_2	NO_3^- ; HNO_3
Nombre d'oxydation	- III	0	+ I	+ II	+ III	+ V

***Tableau 2** : Nombre d'oxydation et formes azotées associées.*

Les couples d'oxydoréduction et les valeurs des potentiels standards sont listés dans le tableau 3 selon le sens croissant.

Couple	Equation	Valeur E^0
NO_3^-/NO_2^-	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$	+ 0,8 V
NO_3^-/NH_4^+	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87 V
NO_3^-/HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+ 0,94 V
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+ 0,96 V
HNO_2/NO	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+ 1 V

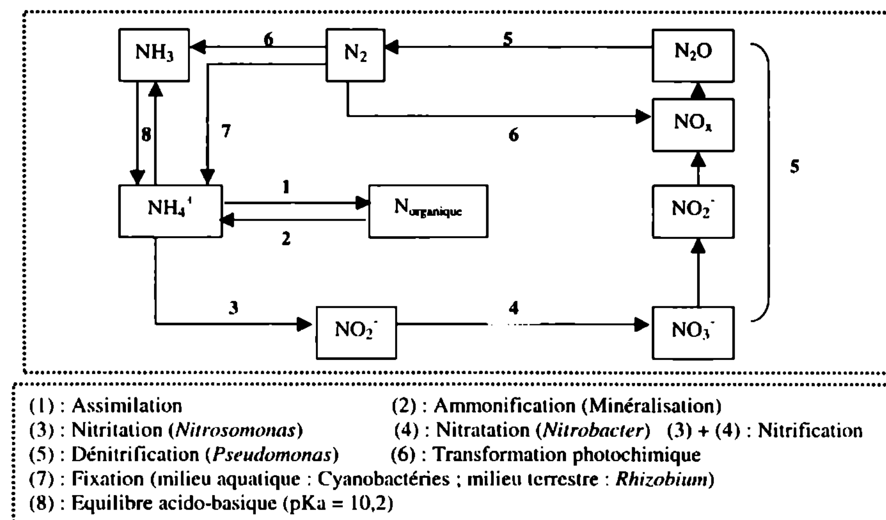
***Tableau 3** : Couples de l'élément azote et valeurs E^0 associées*

On distingue aussi la somme des concentrations de l'azote sous forme réduite et sous toutes ses formes. L'azote Kjedahl noté NK ou NKT représente l'addition de l'azote organi-

que et des ions ammonium, soit : NK = NH_4^+ + N_{Norga} exprimé en mg N.L^{-1}. L'azote global ou total noté NGL est égal à N_{Norga} + NH_4^+ + NO_3^- + NO_2^- en mg N.L^{-1}.

1.2. Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote présente principalement des réactions biochimiques et peu de physico-chimiques. Il s'agit d'un cycle géobiochimique.



(1) : Assimilation (2) : Ammonification (Minéralisation)
(3) : Nitritation (*Nitrosomonas*) (4) : Nitratation (*Nitrobacter*) (3) + (4) : Nitrification
(5) : Dénitrification (*Pseudomonas*) (6) : Transformation photochimique
(7) : Fixation (milieu aquatique : Cyanobactéries ; milieu terrestre : *Rhizobium*)
(8) : Equilibre acido-basique (pKa = 10,2)

***Figure 1** : Cycle simplifié de l'azote*

L'assimilation correspond à l'incorporation de l'ammonium dans les molécules organiques des êtres vivants grâce principalement à la glutamate déshydrogénase et la glutamine synthétase citées dans le paragraphe 2.1. L'étape d'ammonification est synonyme d'une minéralisation qui transforme protéines, urée, créatine et acides nucléiques en ion ammonium. Les processus de nitrification et de dénitrification sont essentiels pour assurer l'élimination de la pollution azotée au sein des stations d'épuration. La fixation du diazote atmosphérique peut se réaliser en milieu aquatique par les cyanobactéries par le complexe enzymatique nitrogénase ainsi qu'au niveau des légumineuses en symbiose avec *Rhizobium*. Enfin, les transformations photochimiques permettent le passage du diazote en NH_3 et en oxyde d'azote. Suivant les valeurs de pH, l'ion ammonium est en équilibre avec l'ammoniac.

Les eaux résiduaires urbaines présentent une concentration de 80 mg N.L^{-1} en azote Kjedahl et de 60 mg.L^{-1} en NH_4^+ ce qui correspond à un flux de 12 à 15 g N par jour et par habitant. Il faut noter qu'un excès d'azote organique est signe d'une pollution naturelle ou artificielle alors que le NH_4^+ en abondance est un indicateur de pollution récente avec des rejets de matières organiques donnant NH_4^+ par ammonification. Les formes oxydées nitrate et nitrite sont très faibles de l'ordre de quelques mg.L^{-1}. La pluie et la neige montrent une teneur de 2 mg N.L^{-1}. Les activités industrielles telles que la production d'engrais et agroalimentaires sont les plus polluantes. A titre d'exemples, les laiteries, abattoirs et salaisons présentent respectivement une concentration en NK de l'ordre de 60, 100 à 200 et 150 à 300 mg N.L^{-1}.

2. ELEMENT AZOTE ET SANTE PUBLIQUE

2.1. Nuisances et toxicité

L'ion ammonium est un indicateur de pollution. Suite à la réaction avec le dichlore gaz ou l'eau de Javel, il est à l'origine des chloramines. Ces composés provoquent une baisse de la qualité organoleptique de l'eau. En milieu naturel, le phénomène de nitrification biologique provoque la formation d'ion nitrate en passant par l'intermédiaire nitrite. Cela induit une consommation de 4,3 mg O_2.L^{-1} par mg N-NH_4^+ nitrifié. Dès lors, un déficit en dioxygène dissous peut impacter la faune selon l'espèce considérée. De plus, l'ion nitrite est un poison pour les poissons. La situation devient alarmante à partir d'une concentration de 2 mg.L^{-1} en ions NH_4^+.

En ce qui concerne le caractère toxique, si le pH du milieu aqueux contenant le NH_4^+ est supérieur à la valeur du pKa du couple NH_4^+/NH_3 (soit 10,3), l'ion ammonium donne sa base conjuguée soit l'ammoniac (NH_3). Cette molécule présente un potentiel toxique marqué. En particulier, le tissu cardiaque est une cible de choix. De plus, les effets cérébraux sont les marqueurs de la toxicité de NH_3 par le biais d'une interférence avec le métabolisme énergétique du cerveau. Cette nocivité s'explique soit par déplétion des intermédiaires du cycle Krebs, soit par réduction de l'ATP ou NADH,H$^+$ avec pour effet direct une moindre disponibilité des neurotransmetteurs. Il est à noter que le seuil de toxicité en pisciculture est de 0,025 mg NH_3.L^{-1} qui est une valeur très faible car la faune aquatique y est très sensible. Les autres paramètres synergiques sont l'espèce du poisson considéré, la teneur en dioxygène dissous, des toxiques tels que le cyanure et le phénol et la concentration en anhydride carbonique libre. Dans le cas d'une faible valeur de ce dernier, le CO_2 rejeté au niveau des branchies abaisse localement le pH potentialisant la toxicité du NH_3.
Au sein de l'organisme humain, la libération de l'ammoniac existe par réaction de désamination à partir des protéines alimentaires et son absorption est intestinale et plus particulièrement iléale. Pour lutter contre l'augmentation de la teneur en NH_3, on note l'existence de plusieurs systèmes enzymatiques tels que la glutamate déshydrogénase, la glutamine synthétase et la carbamyl-phosphate synthétase.

Mais les nitrates sont la principale source d'inquiétude. Ces ions se transforment en milieu acide faible et à hauteur de 5% en ions nitrites. Ceux-ci sont toxiques pour l'organisme humain. Ce sont des agents vasodilatateurs puissants qui causent vertiges et hypotension. Ils s'oxydent au niveau des ions ferreux de l'hémoglobine pour redonner des nitrates. On obtient alors de la méthémoglobine (MetHb) contenant des ions ferriques incapables de transporter les molécules d'oxygène. La cyanose apparaît à partir d'un taux de MetHb égal à 10 % et la mort à compter de 70 %. Le taux normal se répartit entre 1 à 3 %. Seuls les nourrissons de moins de 3 mois y sont réellement sensibles. En effet, leur pH gastrique supérieur à 5 le favorise. La capacité de production d'acide gastrique est réduite. La conséquence directe est le développement de bactéries réductrices des NO_3^- très nombreuses. Toute infection bactérienne agit en synergie en raison de l'activité nitrate réductase des micro-organismes. En outre, le déficit en glucose-6-phosphate déshydrogénase et en méthémoglobine réductase induit un point de non retour.

De plus, les ions nitrites donnent dans l'estomac, à pH acide, des dérivés N-nitrosodérivés en l'occurrence des nitrosamines et des nitroso-amides cancérigènes. Ces composés agissent par réaction d'alkylation au niveau des acides nucléiques. Une enquête, concernant 12 pays, atteste de la corrélation entre les nitrates et des cas de cancer gastrique.

La responsabilité de l'eau de boisson a été, et est toujours, largement mise en cause. En fait, l'eau du robinet n'entre que pour 16 à 23 % dans les apports journaliers en nitrate. L'enquête 'Diagonale des nitrates', analysant 400 menus représentant 15000 repas, montre que 20 % d'entre eux excèdent 50 % de la dose journalière admissible, avec une moyenne s'établissant à 134 mg. Le véritable apport est alimentaire. Il s'agit de légumes qui se comportent comme des éponges tels que radis, épinard, betterave, navet, laitue et céleri. Ils présentent des teneurs en nitrate de l'ordre de 2 à 4 $g.kg^{-1}$, avec la palme pour le radis rose qui peut atteindre un maximum de 8,2. Il faut savoir également que 80 % des petits pots pour bébé présentaient des taux de 50 mg kg^{-1} avec des pointes à 200. Il faut se souvenir que la DJA est de 3,65 mg $NO_3^- kg^{-1}.j^{-1}$ et de 0,13 mg $NO_2^- kg^{-1}.j^{-1}$.

2.2. Réglementation

Dans le domaine de l'eau potable, l'arrêté du 11/01/2007 répertorie les différents composés de l'élément azote. L'ion NH_4^+ fait partie des paramètres indicateurs témoins du fonctionnement des installations et sa concentration maximale est de 0,1 $mg.L^{-1}$. En cas d'origine naturelle, la teneur à respecter au niveau des eaux souterraines est de 0,5 $mg.L^{-1}$. Les ions NO_2^- et NO_3^-, limites de qualité, présente une teneur maximale respectivement de 50 et 0,5 $mg.L^{-1}$ au point d'usage et 0,1 $mg.L^{-1}$ en sortie d'installation de traitement pour l'ion nitrite. De plus, ces deux composés doivent respecter le ratio $\left(\frac{[NO_3^-]}{50} + \frac{[NO_2^-]}{3}\right) < 1$.

En ce qui concerne l'eau brute de toute origine, les différentes formes de l'azote sont classées dans la catégorie des substances indésirables, à savoir :

NH_4^+	NO_3^- eaux superficielles	NO_3^- autres eaux
4 $mg.L^{-1}$	50 $mg.L^{-1}$	100 $mg.L^{-1}$

Les limites de qualité des eaux douces superficielles selon les catégories A1, A2 et A3 et les normes guide ou impératives sont listées ci-dessous.

	A1		A2		A3	
	Guide	Impérative	Guide	Impérative	Guide	Impérative
NH_4^+	0,05	-	1	1,5	2	4
NO_3^-	25	50	-	50	-	50

Les valeurs sont données en $mg.L^{-1}$

Les ions NO_2^- n'apparaissent dans les limites imposées sur la ressource car leur présence effective est rare du fait de leur oxydation très rapide en nitrate sauf cas de pollution. Dans les zones polluées, l'eau de surface présente généralement une proportion plus élevée de NH_4^+ que de NO_3^-. L'inverse est vrai en ce qui concerne les eaux souterraines.

L'arrêté du 22 Juin 2007 codifie les différentes dispositions prises dans le cadre des eaux usées urbaines. Dans le cas des usines de dépollution de charge supérieure à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$, le rejet dans les zones sensibles à l'eutrophisation doivent respecter en moyenne annuelle les valeurs limites fixées en concentration ou en rendement exprimées en NGL (azote global ou total soit $N_{Norga} + NNH_4^+ + NNO_3^- + NNO_2^-$ en mg $N.L^{-1}$) telles que :

Charge STEP en kg $DBO_5.j^{-1}$	600 < ≤ 6000	> 6000	≥ 600
Concentration limite en mg $N.L^{-1}$	10	15	-
Rendement minimal	-	-	70 %

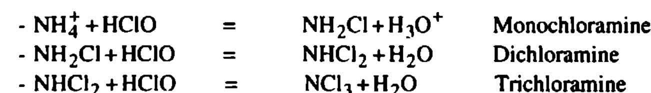
La moyenne journalière peut être utilisée si il est prouvé que le même niveau de protection est obtenu. Dans ce cas, la moyenne journalière ne peut pas dépasser 20 $mg.L^{-1}$ d'azote total pour les échantillons quand la température de l'effluent dans le réacteur biologique est supérieure ou égale à 12°C.

3. ELIMINATION DE L'ELEMENT AZOTE

3.1. Eau potable

Le principal process physico-chimique d'élimination de l'ammonium est le break point ou point critique. L'oxydant de choix est le dichlore et ses dérivés. L'acide hypochloreux OHCl oxyde l'azote ammoniacal en diazote par une suite de réactions qui mènent dans un premier temps à la formation de chloramines.

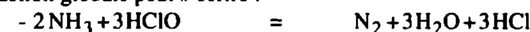
Les réactions sont les suivantes:



- $NH_4^+ + HClO = NH_2Cl + H_3O^+$ Monochloramine
- $NH_2Cl + HClO = NHCl_2 + H_2O$ Dichloramine
- $NHCl_2 + HClO = NCl_3 + H_2O$ Trichloramine

Il faut se souvenir que le chlore combiné est la somme des différentes chloramines minérales et organiques. Le chlore libre est formé des espèces Cl_2, HClO et ClO^-.

La réaction globale peut s'écrire :



$- 2NH_3 + 3HClO = N_2 + 3H_2O + 3HCl$

ou

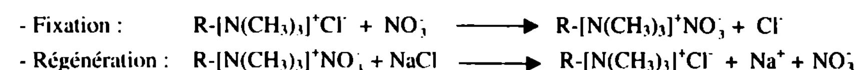


$- 2NH_4^+ + 3Cl_2 + 8H_2O = N_2 + 6Cl^- + 8H_3O^+$

Le rapport théorique $\frac{Cl_2}{N-NH_4^+}$ est égal à 7,6. Il s'agit du break point ou point critique, qui est le taux de chlore nécessaire pour obtenir le minimum de chlore résiduel total. La chloration à cette concentration entraîne la disparition totale de l'ammoniaque. En pratique, la quantité de chlore est très supérieure à la valeur théorique.

En ce qui concerne les ions NO_3^-, l'échange ionique est le seul appliqué en eau potable. Il s'agit d'un échange réversible d'ions entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide appelé résine. Ces supports sont des résines anioniques fortement basiques de type 1 et 2, c'est à dire constituées d'une matrice à base de copolymère styrène-divinylbenzène et porteuses de sites actifs de signe positif de type triméthylamine ou de diméthyléthanolamine. Ces résines doivent être agréées par le ministère de la santé et répondre à un cahier des charges très strict. L'agrément de leur emploi en santé publique date de 1985.

La dénitratation se déroule par cycle, comprenant une étape de fixation ou de production et une phase de régénération. Suivant les procédés développés par les producteurs, les flux d'eau brute sont descendants ou ascendants.



- Fixation : $R-[N(CH_3)_3]^+Cl^- + NO_3^- \longrightarrow R-[N(CH_3)_3]^+NO_3^- + Cl^-$
- Régénération : $R-[N(CH_3)_3]^+NO_3^- + NaCl \longrightarrow R-[N(CH_3)_3]^+Cl^- + Na^+ + NO_3^-$

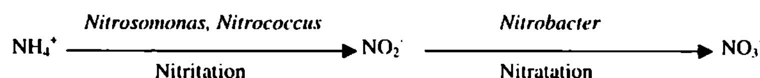
Les résines, pendant la phase de production, ne fixent pas exclusivement les ions nitrates. La sélectivité ionique est par ordre décroissant : SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, HCO_3^-, OH^-. La régénération fait appel à des saumures qui sont des solutions saturées en chlorure de sodium. L'eau brute doit être exempte de MES responsables de colmatage, de matières organiques dont les matières humiques noircissent les résines, de résiduels d'oxydants pouvant attaquer les matrices et de micropolluants minéraux de type fer et manganèse qui risquent de précipiter. Les grains de résine ont un diamètre de l'ordre de 0,4 mm.

Les principaux procédés de dénitratation mis en œuvre sont les suivants :

Procédé	Econit OTV	Nitracycle SAUR	Azurion Degrémont
Phase de production			
Flux	descendant	ascendant	descendant
Charge volumique en $m^3.m^{-3}.h^{-1}$	4 à 60	20 à 30	NC
Vitesse en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$	30	50	NC
Hauteur résine en m	0,7 à 2,5	1 à 1,5	NC
Phase de régénération			
Flux	ascendant	descendant	ascendant
Charge volumique	12	4	NC
Perte en eau en %	0,5 à 1,5	0,5 à 1,5	NC

***Tableau 4**- Comparaison de la dénitratation chez différents constructeurs*

Les procédés biologiques se sont développés depuis quelques dizaines d'années. La nitrification repose sur l'énergie d'oxydation de NH_4^+ couplée à une biosynthèse autotrophique. Elle nécessite un apport important de dioxygène. On peut décomposer ce phénomène en deux étapes distinctes mettant en jeu deux types bactériens différents.



L'équation globale s'écrit :



$$NH_4^+ + 1{,}83\,O_2 + 1{,}98\,HCO_3^- = 0{,}021\,C_5H_7NO_2 + 0{,}98\,NO_3^- + 1{,}88\,H_2CO_3 + 2{,}91\,H_2O$$

La biomasse formée est symbolisée par l'entité $C_5H_7NO_2$.
Les conditions de bon déroulement du processus biologique sont les suivantes :

- apport de 4,3 $mg.L^{-1}\,O_2.mg^{-1}\,NNH_4^+$.
- consommation de 0,7 °F de TAC par mg $N - NH_4^+$ éliminé.
- respect d'un pH > 7,2 et d'une température ≥ 5°C.
- régularité de la teneur en NH_4^+ de l'eau brute.
- production de 0,17 mg de biomasse par mg $N - NH_4^+$ éliminé.

Un apport en phosphore de l'ordre de 0,5 $mg.L^{-1}$ est nécessaire dans certains cas, pour permettre le développement des bactéries. Il faut noter que des filtres à sable intégrés dans une filière classique permettent de nitrifier avec des rendements conséquents.

L'élimination biologique des NO_3^- se répand. Ils sont principalement basés sur le processus de dénitrification hétérotrophe. Ils nécessitent un apport de carbone organique et de phosphore.

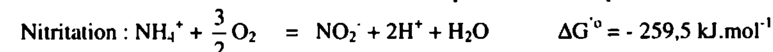
		Nitrazur DN Degrémont	Biodénit OTV	Bionitracycle SAUR
Matériau	Nature	biolite L	biodagène	pouzzolane
	Taille en mm	2,7	3 à 6	3 à 6
	Hauteur en m	3	2	3
Sens du flux		ascendant	descendant	ascendant
Vitesse en $m.h^{-1}$		4 à 10	8 à 10	5 à 9
Elimination NO_3^-	en %	75	65 à 75	80 à 93
	en $kg\,N.j^{-1}$	10,2	10	45 à 66

***Tableau 5**- Caractéristiques des procédés suivant les constructeurs.*

3.2. Eau usée

De nombreuses étapes du cycle de l'azote sont sollicitées pour permettre l'élimination des différentes formes, soient l'azote organique, l'ammonium et le nitrate formé en général in situ.

La réaction d'ammonification correspond à une minéralisation. L'azote organique devient, sous l'action de la biomasse, minéral de formule NH_4^+. L'assimilation de cet ion à hauteur de 5% de la DBO_5 éliminée permet de compter sur un rendement d'élimination en moyenne de 20 %. La réaction de nitrification se décompose en deux étapes distinctes :



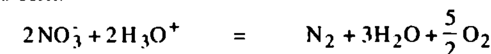
Nitritation : $NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 = NO_2^- + 2H^+ + H_2O$ $\Delta G'^{\circ} = -259{,}5\ kJ.mol^{-1}$



Nitratation : $NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 = NO_3^-$ $\Delta G'^{\circ} = -75{,}50\ kJ.mol^{-1}$

Les deux réactions sont à visée dissimilative. En effet, l'enthalpie libre dégagée permet la resynthèse d'ATP.

La dénitrification dissimilative est synonyme de la respiration nitrate en milieu anoxie. L'ion NO_3^- est l'accepteur final d'électrons au sein d'une chaîne d'oxydation. Les genres bactériens concernés sont *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Thiobacillus* et *Pseudomonas*.
L'équation globale s'écrit:



$$2\,NO_3^- + 2\,H_3O^+ = N_2 + 3H_2O + \frac{5}{2}O_2$$

La dénitrification autorise une récupération de 2,85 g d'O_2 par mg de $N - NO_3^-$ dénitrifié.
Au niveau process, l'élimination de l'azote nécessite une alternance entre périodes aérobie et anoxie. Ce syncopage est soit spatial avec la présence d'un bassin d'anoxie en tête suivi d'une zone aérée, soit temporel avec alternance aérobie-anoxie en bassin unique.

4. METHODES DE DOSAGE

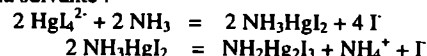
4.1. Cas des ions ammonium

4.1.1. Méthode Nessler (NF T 90-015-3)

Cette méthode a pour but de doser l'azote ammoniacal exprimé en NH_4^+ pour des concentrations supérieures à 0,1 $mg.L^{-1}$. Elle n'est pas applicable en présence d'amines aromatiques ou aliphatiques, de chloramines organiques, d'acétone et d'aldéhydes, ni aux eaux

colorées, troubles ou chargées en matières organiques. Ce n'est pas une méthode de référence de laboratoire.

Sous l'action de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, l'ammonium donne de l'ammoniaque qui décompose le réactif de Nessler (Iodo-mercurate de potassium alcalin HgI_4^{2-}) en un complexe (dimercuriammonium NH_3HgI_2) qui présente un pic d'absorption à 420 nm (couleur jaune). On additionne à l'eau à analyser du tartrate double de sodium et de potassium pour éviter la formation d'un louche dû au calcium et au magnésium.
La réaction chimique est la suivante :



$$2\,HgI_4^{2-} + 2\,NH_3 = 2\,NH_3HgI_2 + 4\,I^-$$
$$2\,NH_3HgI_2 = NH_2Hg_2I_3 + NH_4^+ + I^-$$

La gamme d'étalonnage se réalise dans des fioles jaugées de 50 mL en respectant les consignes répertoriées ci dessous. La préparation des réactifs suit les recommandations du tableau 7.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution étalon NH_4^+	0	1	2	5	10	15	20	25
Eau	Ajuster à 50 mL							
$[NH_4^+]$ en mg.L^{-1}	0	0,2	0,4	1	2	3	4	5
Solution de tartrate	2 mL partout							
Réactif de Nessler	2 mL partout							
	Attendre 10 minutes et lire à 420 nm							

Tableau 6 *: Gamme d'étalonnage méthode Nessler*

Solution étalon à 100 mg NH_4^+.L^{-1}	- Préparer cette solution à partir de 297 mg de NH_4Cl pour un litre d'eau distillée
Réactif Nessler	- Traiter 50 g de KI dans 350 mL d'eau par une solution saturée de chlorure de mercure jusqu'à obtenir un léger précipité - Verser 400 mL de NaOH 9 N. Diluer à 1000 mL. - Laisser reposer et décanter.
Tartrate double de sodium et de potassium	- Dissoudre 500 g de tartrate double de K^+ et Na^+ dans 1000 mL d'eau chaude. - Après refroidissement, ajouter 50 mL de réactif de Nessler. - Laisser reposer 2 jours puis filtrer afin d'éliminer les ions NH_4^+ ayant réagi.

Tableau 7 *: Préparation des réactifs*

Le volume de prise d'essai de l'échantillon à doser est fonction de sa concentration attendue ou supposée. Il est de 50 mL si $[NH_4^+] < 5$ mg.L^{-1} et d'un volume plus faible à ajuster à 50 mL dans le cas de teneur supérieure en conformant au tableau d'étalonnage. Les concentrations, exprimées en mg de NH_4^+ par litre, des eaux à analyser sont déduites graphiquement de la courbe d'étalonnage.

4.1.2. Méthode au bleu d'indophénol (NF T 90-015-2)

Ce dosage est applicable aux teneurs en azote ammoniacal supérieures à 2 µg.L^{-1} de NH_4^+ et est réservée aux eaux d'alimentation. En pratique, dans le cas des eaux douces, la limite inférieure de travail est de 10 µg.L^{-1}. La présence de sulfures de concentration supérieure à 2 mg.L^{-1} ou d'eaux troubles ou colorées (sauf si une dilution est possible et supprime ces facteurs) rend la méthode inadaptée.

En milieu alcalin (pH compris entre 10,4 et 11,5), les NH_4^+ traités par une solution de chlorure et de phénol, sous action de nitroprussiate ($Fe(CN)_5ONO^-$) qui est un catalyseur, donnent du bleu d'indophénol qui absorbe à λ égal à 630 nm. La formation de précipités de type $Mg(OH)_2$ est empêchée par le citrate qui induit un complexe avec le magnésium. .

La réalisation des réactifs est primordiale car cette méthode de dosage nécessite deux solutions étalons à utiliser selon la concentration attendue de l'échantillon d'eau à doser.

Solution alcaline, complexante et chlorée	Dissoudre dans 800 mL d'eau, 20 g de NaOH et 380 g de citrate trisodique. Porter à ébullition et la maintenir pendant 20 minutes. Refroidir, ajouter 4 g de sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique et compléter à 1000 mL. Conserver à 4°C.
Solution de phénol et de nitroprussiate	Dissoudre 35 g de phénol et 0,4 g de nitroprussiate de sodium dans 1000 mL d'eau distillée. Cette solution conservée en flacon en verre brun est stable un mois à 4°C. Ne jamais la placer à la lumière directe du soleil.
Solution mère de NH_4^+ à 100 mg.L^{-1}	Préparer cette solution mère à partir de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) (297 mg/1 L)
Solution étalon 1 de NH_4^+ à 10 mg.L^{-1}	Diluer au 1/10 au moment de l'emploi la solution mère
Solution étalon 2 de NH_4^+ à 1 mg.L^{-1}	Diluer au 1/10 au moment de l'emploi la solution étalon 1 à 10 mg de NH_4^+ par litre

Tableau 8 *: Dosage des ions NH_4^+ par bleu d'indophénol : Préparation des réactifs*

La courbe d'étalonnage se réalise dans des fioles de 100 mL en utilisant la solution étalon adaptée suivant les concentrations à doser selon le mode opératoire suivant :

Gamme I Mesures en cuves de 50 mm		**Gamme II Mesures en cuves de 10 mm**	
Volume solution étalon 2	$[NH_4^+]$ en µg.L^{-1}	Volume solution étalon 1	$[NH_4^+]$ en mg.L^{-1}
1	10	1	0,1
2	20	2	0,2
5	50	4	0,4
10	100	6	0,6
15	150	8	0,8
20	200	10	1,0

- Compléter au volume et homogénéiser.
- Prélever 20 mL de chacune des solutions obtenues et les introduire dans une série de 6 tubes à essais. Introduire également 20 mL d'eau dans un 7ème tube (zéro).
- Ajouter dans l'ordre et sans attendre entre chaque ajout :
  - 1 mL de solution de phénol et nitroprussiate, agiter ;
  - 1 mL de la solution alcaline.
- Agiter et placer à l'obscurité pendant au moins 6 heures.
- Effectuer les mesures à 630 nm après avoir réglé le zéro d'absorbance sur le 7ème tube.

Tableau 9 *: Dosage des ions NH_4^+ par bleu d'indophénol : Gamme d'étalonnage*

Le volume de la prise d'essai est de 20 mL ou plus faible tout en ajustant au volume précédent pour des teneurs en NH_4^+ respectivement inférieures ou supérieures à 1mg.L^{-1}. Si l'échantillon n'est pas dilué pour être analysé, préparer le témoin à partir des réactifs seuls et n'introduire les 20 mL d'eau remplaçant la prise d'essai qu'après le temps d'attente de 6 heures. Dans le cas contraire, remplacer la prise d'essai par 20 mL d'eau distillée exempte d'ammonium.

La concentration de l'échantillon exprimée en mg de NH_4^+ par litre est déduite de la courbe d'étalonnage. Il est à noter que la verrerie utilisée pour le dosage et la préparation des réactifs doit être exclusivement réservée pour cette manipulation.

4.2. Dosage des ions nitrites (NF T 90-013)

Cette méthode est applicable aux eaux dont la concentration en nitrites est supérieure à 1 µg.L^{-1} de N-NO_2^-. C'est donc une méthode très sensible. Elle permet de déterminer des teneurs en nitrite jusqu'à 0,25 mg.L^{-1} de N-NO_2^- en utilisant le volume de prise d'essai maximal, soit 40 mL.

La diazotation du Amino-4-benzène sulfonamide par les nitrites en milieu acide en présence du dichlorhydrate de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage colorimétrique à 540 nm.

Réactif de diazotation	A 100 mL acide orthophosphorique concentré, ajouter 800 mL H_2O et laisser dissoudre. Ajouter 40 g de sulfanilamide, puis 2 g de dichlorure-N-éthylène-diamine, laisser dissoudre. Ajuster à 1000 mL avec de l'eau distillée. Cette solution doit être conservée en flacon brun, au réfrigérateur. **Elle est très toxique**.
Solution mère de NO_2^- à 100 mg.L^{-1}	Peser une masse de nitrite de sodium égale à 0,4922 ± 0,002 g préalablement séché à 105°C pendant 2 h.

***Tableau 10** : Préparation des réactifs pour le dosage des ions nitrite*

La gamme d'étalonnage s'établit avec une solution fille obtenue en diluant au 1/100ème la solution mère. La concentration est de 1 mg.L^{-1} de N-NO_2^-. Elle comporte 9 fioles de 50 mL contenant 0 à 10 µg de nitrites par fiole. Compléter à 40 ± 2 mL avec de l'eau distillée pour s'assurer que le pH adéquat soit atteint soit une valeur de 1,9 ± 0 ,1. Ajouter 1 mL de réactif de diazotation. Agiter. Compléter au volume. Attendre 20 minutes. Lire à 543 nm.

Volume de solution fille	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Masse de N-NO_2^- en µg exprimée en azote	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10

***Tableau 11** : Gamme d'étalonnage des ions NO_2^-*

Le volume de prise d'essai est de 40 mL pour des échantillons à teneur en N-NO_2^- inférieure à 0,25mg.L^{-1}. Dans le cas contraire, réduire ce volume tout en ajustant à 40 mL avec de l'eau distillée. Ajouter à la prise d'essai 1 mL de réactif de diazotation et mélanger. Ajuster au volume. Attendre 20 min. Lecture à 540 nm.

La concentration de nitrite exprimée en mg d'N par litre est donnée par l'expression $C = \frac{m_N}{V}$

avec m_N qui est la masse de NO_2^- exprimée en µg d'azote et V le volume en mL de la prise d'essai.

EXERCICES

2.1 On réalise une gamme d'étalonnage d'NH_4^+ en 6 tubes de concentration de 0 à 10 mg N.L^{-1} de volume total 20 mL. La solution mère à 100 mg N.L^{-1} est préparée à partir de chlorure d'ammonium qui est diluée au 1/10 avant emploi. Les absorbances sont : 0 ; 0,12 ; 0,25 ; 0 ,37 ; 0,5 ; 0,63. Le volume d'échantillon est de 20 mL complété à 100 mL. La prise d'essai est de 20 mL pour une absorbance de 0,18.

⇨ Donner la masse de NH_4Cl à peser pour préparer la solution mère.
⇨ Donner la concentration de l'échantillon en mg.L^{-1} de N et NH_4^+.

Masse de NH_4Cl

Solution mère = 100 mg N.L^{-1} soit $\frac{M_{NH4Cl}}{M_N} = \frac{53.5}{14} = 3,82$

Il faut 382 mg de NH_4Cl pour préparer 1 L de solution mère qui est diluée au 1/10ème, soit une solution fille à 10 mg N.L^{-1}.

Tableau d'étalonnage – Concentration de l'échantillon

1 mL de solution fille correspond à 10 µg de N dans 20 mL soit [N] = 0,5 mg N.L^{-1}. Les concentrations de la gamme se répartit de 0 à 10 mg N.L^{-1} soit 0, 2, 4, 6, 8 et 10 mg N.L^{-1}. Le premier étalon correspond à un volume de solution fille de 4 mL.

Fioles	0	1	2	3	4	5
Vol solution en mL	0	4	8	12	16	20
Vol eau en mL	20	16	12	8	4	0
[N] mg.L^{-1}	0	2	4	6	8	10
A	0	0,12	0,25	0,37	0,5	0,63

Concentration échantillon est $C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} .5 = (\frac{0,18}{0,12}).2.5 = 15$ mgN.L^{-1} = 19,3 mg NH_4^+.L^{-1}.

Le coefficient 5 est dû à sa dilution, soit 20 mL d'échantillon complété à 100 mL.

2.2 ⇨ Préparer une solution à 0,1 g.L^{-1} de NO_2^- à partir de $NaNO_2$.

⇨ Expliquer la procédure pour préparer une solution fille à 1 mg.L^{-1} de NO_2^-.

⇨ Proposer une gamme d'étalonnage en 6 fioles, de volume total 50 mL et de concentration 0 à 1 mg.L^{-1} de NO_2^-.

Préparation solution $NaNO_2$

Pour avoir 0,1 g de NO_2^-, il faut $\frac{[NO_2^-]}{MM_{NO2}} MM_{NaNO2} = \frac{0,1}{46} 69 = 0,15$g de $NaNO_2$

Il faut procéder à une dilution au 1/100ème.

Tableau d'étalonnage

Concentration solution fille égale à 1 mg.L^{-1} en NO_2^- ⇒ 1 mL versé correspond à une masse de 1 µg NO_2^- dans un volume total de 50 mL, soit $[NO_2^-]$ = 0,02 mg.L^{-1}. Or, la gamme présente une raison en concentration de 0,2 mg.L^{-1}. L'étalon 1 a cette concentration, il faut donc verser 10 mL de la solution fille.

Fioles	0	1	2	3	4	5
Vol solution en mL	0	10	20	30	40	50
Vol eau en mL	50	40	30	20	10	0
Quantité NO_2^- en µg	0	10	20	30	40	50
$[NO_2^-]$ en mgL^{-1}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1

2.3 Une eau souterraine présente les caractéristiques suivantes :

Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}
75	75	125	205	25	15

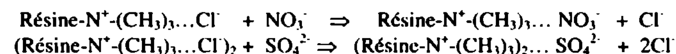
Les concentrations sont données en mg.L^{-1}.

⇨ Citer le type de résines utilisées dans le processus de dénitratation. Ecrire l'équation de fixation des ions SO_4^{2-} et NO_3^-.

⇨ Donner la composition de l'eau traitée en sortie des résines.

Résines - Equations de fixation.

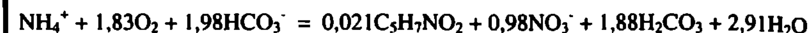
Il s'agit de résines échangeuses d'ions de type anionique. Le groupement fonctionnel est un atome d'azote tétrasubstitué (Résine-N$^+$-$(CH_3)_3$...Cl^-) qui porte par conséquence une charge positive. Le contre-ion Cl^- est échangé contre les anions présents dans l'eau à traiter soient HCO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-} et respectivement à hauteur de 30, 90 et 100%. La régénération s'effectue par le passage d'une saumure plus ou concentrée selon le process mis en œuvre.


Résine-N$^+$-$(CH_3)_3$...Cl^- + NO_3^- ⇒ Résine-N$^+$-$(CH_3)_3$... NO_3^- + Cl^-
(Résine-N$^+$-$(CH_3)_3$...Cl^-)$_2$ + SO_4^{2-} ⇒ (Résine-N$^+$-$(CH_3)_3$)$_2$... SO_4^{2-} + 2Cl^-

Composition de l'eau traitée

Eau brute	Echanges résines	Eau traitée
NO_3^- = 75 mg.L^{-1} = 1,2 mEq.L^{-1}	0,9.1,2 = 1,08 mEq.L^{-1} NO_3^- retenus soit 1,08 mEq.L^{-1} Cl^- échangés	- 1,2 - 1,08 = 0,12 mEq.L^{-1} NO_3^- soit 7,5 mg.L^{-1} - 1,08 mEq.L^{-1} Cl^-
HCO_3^- = 205 mg.L^{-1} = 3,36 mEq.L^{-1}	0,3.3,36 = 1 mEq.L^{-1} HCO_3^- retenus soit 1 mEq.L^{-1} Cl^- échangés	- 2,36 mEq.L^{-1} HCO_3^- soit 144 mg.L^{-1} - 1 mEq.L^{-1} Cl^-
SO_4^{2-} = 125 mg.L^{-1} = 2,6 mEq.L^{-1}	2,6 mEq.L^{-1} SO_4^{2-} retenus soit 2,6 mEq.L^{-1} Cl^- échangés	- 2,6 mEq.L^{-1} Cl^- échangés
	Bilan eau traitée ⟶	- $[NO_3^-]$ = 7,5 mg.L^{-1} - $[HCO_3^-]$ = 144 mg.L^{-1} - 4,7 mEq.L^{-1} Cl^- soit 166 mg.L^{-1}

2.4 L'équation globale de la nitrification est la suivante :


$$NH_4^+ + 1{,}83O_2 + 1{,}98HCO_3^- = 0{,}021C_5H_7NO_2 + 0{,}98NO_3^- + 1{,}88H_2CO_3 + 2{,}91H_2O$$

La biomasse formée ou boue biologique est quantifiée par le terme $C_5H_7NO_2$.

⇨ Calculer la quantité de dioxygène nécessaire pour nitrifier 1 mg de NH_4^+.

⇨ Calculer la perte d'alcalinité en °F par mg de NH_4^+ nitrifié.

⇨ Donner la quantité de biomasse formée par mg de NH_4^+ nitrifié.

On utilise les rapports massiques ce qui donne :

NH_4^+	+ $1{,}83O_2$	+ $1{,}98HCO_3^-$	= $0{,}021C_5H_7NO_2$ + $0{,}98NO_3^-$ + $1{,}88H_2CO_3$ + $2{,}91H_2O$
18	1,83.32	1,98.61	0,021.117 on x les masses molaires par les coefficients
18	58,5	120,78	2,457 puis on divise par 18 (masse molaire de NH_4^+)
1	$\frac{58{,}5}{18} = 3{,}25$	$\frac{120{,}78}{18} = 6{,}71$	$\frac{2{,}457}{18} = 0{,}137$

En conclusion, la nitrification d'un mg de NH_4^+ nécessite 3.25 mgO_2.L^{-1}, 6,71 mgHCO_3^- soit 0,55°F et forme 0.137 mg de biomasse.

2.5 On dispose d'une solution étalon à 0,020 g de nitrate par litre.

⇨ Calculer le volume de solution étalon à prélever pour obtenir les étalons présentant une quantité de 0, 20, 40, 60, 80 et 100 µg.fiole^{-1}.

⇨ Donner la composition qualitative du tube blanc réactif. Préciser son rôle.

Les absorbances des étalons sont respectivement les suivantes : 0 ; 0,14 ; 0,282 ; 0,399 ; 0,555 ; 0,702. Celle de l'essai est de 0,308 pour un volume de 5 mL dilué au 1/10.

⇨ Déterminer la masse de nitrate en µg et la concentration en µg.mL^{-1} de l'essai.

⇨ Conclure sur la conformité de l'eau analysée.

Volume de solution étalon

La solution à utiliser présente une concentration de 0,02 g de nitrate par litre soit 20 µg.mL^{-1}.
Les volumes à prélever sont 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 mL.

Le blanc réactif est composé d'eau distillée et de réactif afin d'étudier l'absorbance du réactif qui pourrait perturber (dans le sens d'une augmentation) les résultats des étalons.

Masse de NO_3 de l'essai

On a $\text{masse}_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} m_{étalon} = \frac{0{,}308}{0{,}282}.40 = 43{,}7$ µg NO_3^- pour 5 ml et une dilution au 1/10ème.

Ce qui correspond à $(\frac{43,7}{5})10 = 87,4\ \mu g.L^{-1}$ soit 87,4 mg NO_3^- par litre.

L'eau est non conforme puisque la limite est de 50 $mg.L^{-1}$.

2.6 Une eau présente une teneur de NH_4^+ égale à 10 $mg.L^{-1}$. On décide de procéder à un break point à partir d'une solution d'eau de Javel de concentration 110 $g.L^{-1}$ en Cl_2. Le débit d'eau brute de l'usine est de 150 $m^3.h^{-1}$.

➪ Ecrire les équations possibles de la réaction du break point en tenant compte des NH_4^+ réagissant avec OHCl ou Cl_2.

➪ Calculer les quantités nécessaires d'oxydant pour éliminer 1 mg de NH_4^+.

➪ Calculer le débit de la pompe doseuse d'eau de Javel.

Equations de réaction



$2NH_4^+ + 3Cl_2 = N_2 + 6Cl^- + 8H^+$ (1) ou $2NH_4^+ + 3HOCl = N_2 + 3Cl^- + 5H^+ + 3H_2O$ (2)

Quantité d'oxydant

On utilise les rapports massiques, ce qui donne :

Equation (1) ⇒ $\frac{\text{masse } 3Cl_2}{\text{masse } 2NH_4^+} = \frac{3.71}{2.18} = \frac{213}{36} = 5{,}9$ mg de Cl_2 par mg de NH_4^+

Equation (2) ⇒ $\frac{\text{masse } 3HOCl}{\text{masse } 2NH_4^+} = \frac{3.52{,}5}{2.18} = \frac{157{,}5}{36} = 4{,}4$ mg d'HOCl par mg de NH_4^+

Débit de la pompe doseuse de Javel

On a débit pompe $= \frac{Q_{EB}.[NH_4^+]5{,}9}{[Cl_2]} = \frac{150.10.5{,}9}{110} = 80{,}45\ L.h^{-1}$

2.7 On dispose d'une solution étalon de nitrite de sodium à 0,15 $g.L^{-1}$ que l'on dilue au 1/200 pour obtenir la solution fille. La gamme d'étalonnage est construite de 0 à 10 mL de solution fille à laquelle on additionne 0,2 mL de réactif.

➪ Calculer la concentration massique en ions nitrite de la solution fille.

➪ Etablir le tableau d'étalonnage.

Concentration massique

Solution mère = 0,15 $g.L^{-1}$ de $NaNO_2$ ⇒ $\frac{0{,}15}{MNaNO_2} MNO_2^- = \frac{0{,}15}{69}.46 = 0{,}1\ g.L^{-1}$ en NO_2^-

Cette solution est diluée au 1/200ème ce qui donne 0,5 $mg.L^{-1}$ en NO_2^-

Tableau d'étalonnage

1 mL de solution correspond à 0,5 µg de NO_2^- ce qui donne le tableau d'étalonnage suivant :

	0	1	2	3	4	5
Vol solution en mL	0	2	4	6	8	10
Réactif en mL	0,2 mL					
Masse NO_2^- en µg	0	1	2	3	4	5

2.8 On se propose d'établir le diagramme potentiel-pH de l'élément azote en considérant HNO_2, NO, NO_3^- et NO_2^-.

Données : - [azote dissous] = 0,1 $mol.L^{-1}$ - pNO = 1 bar - pK HNO_2 = 3,3
- $E^0(NO_3^-/HNO_2) = 0{,}94$ V - $E^0(NO_3^-/NO) = 0{,}96$ V - $E^0(HNO_2/NO) = 1$ V
- $E^0(NO_2^-/NO) = 1{,}2$ V

Nombres d'oxydation et formes associées

n.o (N) = + II ⇒ NO - n.o (N) = + III ⇒ HNO_2 ; NO_2^- - n.o (N) = + V ⇒ NO_3^-

Etude des formes dont le n.o est + III/+ II

Il s'agit des formes HNO_2, NO_2^- et NO. Il faut considérer le couple acido-basique HNO_2/NO_2^- dont le pK est de 3,3.

Si pH < 3,3 ⇒ couple à considérer est (HNO_2/NO) avec $HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$

On a donc : $E_1 = E^0(HNO_2/NO) + 0{,}06\log\frac{[HNO_2][H^+]}{pNO}$ ⇒ E1 = 0,94 – 0,06 pH

Si pH > 3,3 ⇒ couple à considérer est (NO_2^-/NO) avec $NO_2^- + 2H^+ + e^- = NO + H_2O$

On a donc : $E_2 = E^0(NO_2^-/NO) + 0{,}06\log\frac{[NO_2^-][H^+]^2}{pNO}$ ⇒ $E_2 = 1{,}14 - 0{,}12$ pH

Etude des formes dont le n.o est + III/+ II

Il s'agit des formes HNO_2, NO_2^- et NO_3^-. Il faut considérer le couple acido-basique HNO_2/NO_2^- dont le pK est de 3,3.

Si pH < 3,3 ⇒ couple à considérer est (NO_3^-/HNO_2) avec $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$

On a donc : $E_3 = E^0(NO_3^-/HNO_2) + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[NO_3^-][H^+]^3}{[HNO_2]}$ ⇒ $E_3 = 0{,}94 - 0{,}09$ pH

Si pH > 3,3 ⇒ couple à considérer est (NO_3^-/NO_2^-) avec $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$

On a donc : $E_4 = E^0(NO_3^-/NO_2^-) + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{[NO_2^-]}$ ⇒ $E_4 = E^0(NO_3^-/NO_2^-) - 0{,}06$ pH

Il faut déterminer la valeur de $E^0(NO_3^-/HNO_2)$ dans les conditions expérimentales. Le potentiel présente la même valeur donnée par les équations E_3 et E_4 à la valeur de pH égale à 3,3 car il s'agit d'un point d'intersection des deux droites. On a donc : $E(NO_3^-/NO_2^-) = E(NO_3^-/HNO_2)$

Soit : $E^0(NO_3^-/NO_2^-) - 0{,}06$ pH = 0,94 – 0,09 pH avec pH = 3,3

Ce qui donne $E^0(NO_3^-/NO_2^-) = 0{,}84$ V et $E_4 = 0{,}84 - 0{,}06$ pH

Il se pose alors le problème de dismutation de l'acide nitreux HNO_2 qui donne les formes NO_3^- et NO selon l'équation chimique suivante : $3HNO_2 = 2NO + NO_3^- + H_3O^+$

La valeur de pH à laquelle le phénomène précèdent se déroule peut être calculé en posant l'égalité des potentiels rédox des deux couples où apparaît HNO_2, soient (HNO_2/NO) et (NO_3^-/HNO_2).

On a $E(HNO_2/NO) = E(NO_3^-/HNO_2) \Rightarrow E_1 = E_3 \Rightarrow 0{,}94 - 0{,}06$ pH = 0,94 – 0,09 pH donc pH = 0

En conséquence, pour des valeurs de pH supérieures à 0, la forme HNO_2 est trop instable pour exister.

En ce qui concerne les couples (NO_3^-/NO_2^-) et (NO_2^-/NO), il existe des valeurs de pH communes que l'on peut calculer en posant l'égalité des potentiels rédox afin de déterminer le pH à partir duquel on a dismutation de NO_2^- selon l'équation suivante : $3NO_2^- + 2H^+ = NO_3^- + 2NO + H_2O$.

Donc $E_4 = E_2 \Rightarrow 0{,}84 - 0{,}06\ pH = 1{,}14 - 0{,}12\ pH$ ce qui donne $pH = 5$

Pour cette valeur de pH, on peut déterminer les valeurs de potentiel correspondantes, soit :

$E(NO_3^-/NO_2^-) = 0{,}84 - 0{,}06\ pH = 0{,}54\ V$ et $E(NO_2^-/NO) = 1{,}14 - 0{,}12\ pH = 0{,}54\ V$

En conséquence, dans l'intervalle de pH de valeurs 0 à 5, l'acide HNO_2 n'existe pas. Il faut considérer les formes NO_3^-/NO selon l'équation suivante : $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$.

On a donc : $E_5 = E^0(NO_3^-/NO) + \frac{0{,}06}{3}\log\frac{[NO_3^-][H^+]^4}{pNO} \Rightarrow E_5 = E^0(NO_3^-/NO) - 0{,}02 - 0{,}08\ pH$

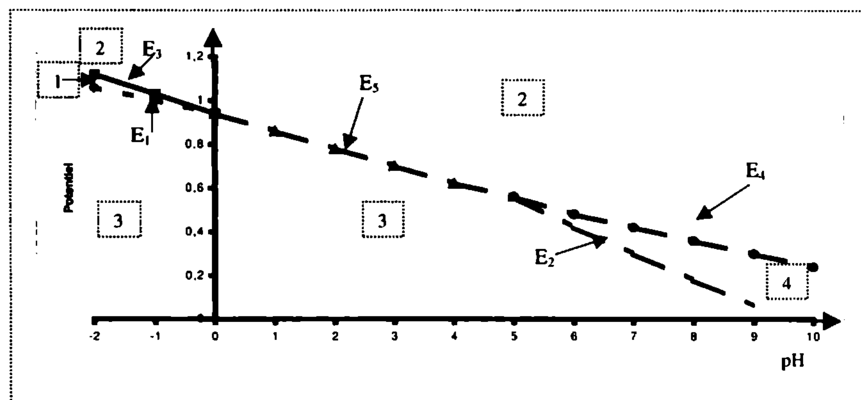
A pH = 0 on a $E_1 = E_3 = E_5 = 0{,}94\ V$

Donc $E^0(NO_3^-/NO) = E_5 + 0{,}02 + 0{,}08\ pH = 0{,}96\ V$

pH = 5 on a $E_1 = E_3 = E_5 = 0{,}54\ V$

Donc $E^0(NO_3^-/NO) = E_5 + 0{,}02 + 0{,}08\ pH = 0{,}54 + 0{,}02 + (0{,}08.5) = 0{,}96\ V$

En conséquence, entre les valeurs de pH comprises entre 0 et 5, on a $E_5 = 0{,}96 - 0{,}08\ pH$



- Zone 1 : HNO_2 - Zone 2 : NO_3^- - Zone 3 : NO - Zone 4 : NO_2^-
- $E_1 = E(HNO_2/NO) = 0{,}94 - 0{,}06\ pH$
- $E_2 = E(NO_2^-/NO) = 1{,}14 - 0{,}12\ pH$
- $E_3 = E(NO_3^-/HNO_2) = 0{,}94 - 0{,}09\ pH$
- $E_4 = E(NO_2^-/NO_3^-) = 0{,}84 - 0{,}06\ pH$
- $E_5 = E(NO_3^-/NO) = 0{,}94 - 0{,}08\ pH$

Chapitre III

FER-MANGANESE

Le fer et le manganèse sont des oligo-éléments indispensables à notre organisme. Ces éléments ne présentent donc aucun danger pour la santé publique excepté pour les absorptions massives de manganèse. Ils sont répertoriés dans les substances indésirables. Ils provoquent néanmoins des désagréments d'ordre esthétique et organoleptique. Le fer donne une coloration rouge et un goût métallique à l'eau. Les sanitaires et le linge peuvent présenter des tâches rouilles. La corrosion et l'obstruction des canalisations sont possibles par la précipitation et la formation de dépôts générateurs de piles.

1. CHIMIE

1.1. Formes

On peut rencontrer le fer et le manganèse à l'état naturel sous 4 états d'oxydation :

0 : métal à l'état pur dénommé fer natif rencontré dans les mines.

+ 2 : fer bivalent appelé fer ferreux, noté Fe II, existant surtout sous forme dissoute Fe^{2+} et l'ion manganeux Mn^{2+}.
+ 3 : fer trivalent appelé fer ferrique, noté Fe III, rencontré à l'état précipité $Fe(OH)_3$ ainsi que le précipité sesquioxyde de manganèse Mn_2O_3.
+ 4 : Mn IV : l'ion manganique Mn^{4+} sous forme dissoute et le précipité de dioxyde de manganèse MnO_2.

En pratique, l'élément fer peut exister sous forme libre ou complexé. Le fer libre se répartit entre forme dissoute ou précipité. Ces possibilités sont représentées dans la figure 1.

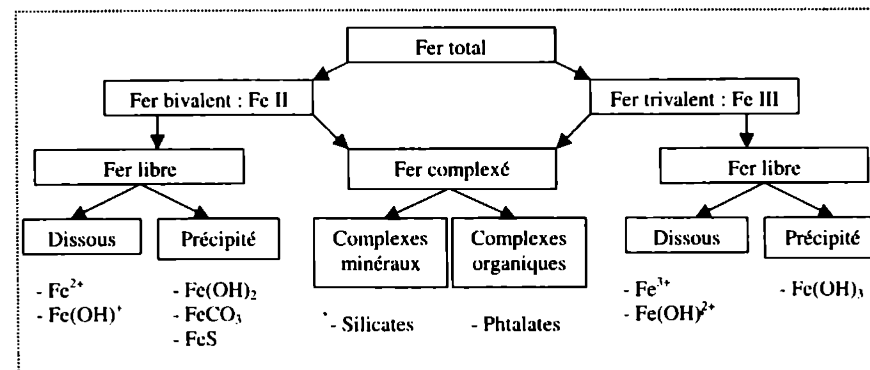


Figure 1 : Panorama des formes de l'élément fer

Le fer ferreux apparaît en milieu réducteur et on rencontre les formes Fe^{2+} et $Fe(OH)^+$. Dans la majorité des eaux naturelles, dont le pH est inférieur à 8,3, l'ion Fe^{2+} prédomine sous forme dissoute. Le principal précipité d'hydroxyde ferreux répond à la formule $Fe(OH)_2$. Sa forma-

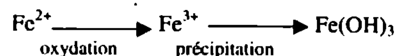
tion n'est réelle qu'à partir d'un pH de l'ordre de 10 à 11. En conséquence, un traitement de déferrisation ne peut être basé sur ce phénomène, compte tenu de l'élévation extrême de pH nécessaire en cours de traitement. Le fer III ou ferrique se rencontre dans les eaux riches en dioxygène dissous et à potentiel rédox élevé. Pour des valeurs croissantes de pH, on assiste aux réactions successives entre Fe^{3+} et les molécules d'eau, car les ions hydroxydes sont absents. On peut noter que le fer sous forme Fe^{3+} ne se rencontre que dans les eaux naturelles très acides. En conséquence, le fer dissous est exclusivement le fer ferreux.

Le fer peut se lier avec des molécules appelées ligands pour former des complexes. Dans le cas de liaison avec des sulfates, des phosphates ou des silicates, on a affaire aux complexes minéraux. Si les agents complexants sont des acides humiques, il s'agit alors d'une chélation entre l'ion ferreux et des groupes fonctionnels de charge négative. Les complexes minéraux ou organiques posent de sérieux problèmes pour le traitement de déferrisation. En effet, le fer est très difficilement oxydable car il est protégé.

Dans les eaux naturelles, on rencontre principalement le manganèse bivalent Mn^{2+} et $Mn(OH)^+$ à pH basique. Le composé Mn^{4+} n'est qu'un intermédiaire de réaction. La formation du précipité $Mn(OH)_2$ n'est possible que pour un pH supérieur à 11,5. Les formes trivalente et quadrivalente n'existent que sous forme de précipités en particulier sous forme de bioxyde de manganèse MnO_2.

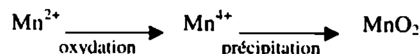
1.2. Principe d'élimination

Le processus d'élimination du fer et du manganèse repose sur une oxydation suivie de la formation du précipité correspondant comme indiqué ci-dessous :



Une simple aération, utilisant le dioxygène de l'air, suffit dans bon nombre de cas. En effet, l'élévation de rédox nécessaire pour l'oxydation, est modeste de l'ordre de + 200 mV.

L'ion manganeux Mn^{2+} est la seule espèce présente sous forme dissoute dans l'eau à traiter. Le principe est d'oxyder Mn^{2+} en Mn^{4+} (forme intermédiaire) qui précipite en MnO_2 (dioxyde de manganèse).



Seule l'augmentation du potentiel rédox d'une valeur minimale de 300 à 400 mV, permet d'obtenir l'oxydation et la formation du précipité facilement éliminable. Cette forte élévation de potentiel rédox nécessite l'appoint d'oxydants forts tels que l'ozone (O_3), le permanganate de potassium ($KMnO_4$) ou le dioxyde de chlore (ClO_2). En pratique, le permanganate de potassium, pour des raisons d'efficacité et d'économie, est le principal réactif utilisé.

2. METHODES DE DOSAGE

2.1. Dosage du fer (NF T 90-017)

2.1.1. Principe – Domaine d'application

Il s'agit d'une méthode colorimétrique dans laquelle le fer est réduit à l'état ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine et dosé en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux en présence de l'orthophénanthroline à un pH de 2,5 à 4,5.
Par suite de la tendance du fer à s'oxyder et à précipiter en présence de l'oxygène de l'air, il est nécessaire de prélever les échantillons dans des flacons en verre brun et d'effectuer le dosage du fer dissous aussitôt que possible après le prélèvement. Si on désire doser le fer total, il est nécessaire de réaliser un prélèvement séparé avec addition de 5 mL d'HNO_3. Le dosage du fer dissous se fait sur un échantillon décanté et filtré sur papier.

Cette méthode de dosage est applicable pour des concentrations en fer comprises entre 0,01 et 5 $mg.L^{-1}$. Pour des teneurs supérieures, il faut procéder à une dilution de l'échantillon.

2.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La gamme d'étalonnage se réalise dans des fioles jaugées de 100 mL en respectant les consignes répertoriées dans le tableau 2. La préparation des réactifs suit les recommandations du tableau 3. Pour tous les types de fer, en parallèle au dosage, effectuer un essai à blanc en remplaçant la prise d'essai par 50 mL d'eau.

Fioles	**Blanc**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Solution fer à 0,1 $g.L^{-1}$	0	1	2	3	4	5
Eau	QSP 50 mL					
[fer] en $mg.L^{-1}$	0	1	2	3	4	5
Acide acétique-Acétate d'ammonium	2 mL partout ; agiter					
Chlorhydrate d'hydroxylamine	1 mL partout ; agiter					
Phénanthroline	2 mL partout ; agiter					
	Ajuster à 100 mL ; Conserver à l'obscurité 15 minutes ; Lecture à 510 nm					

Tableau 2 : Gamme d'étalonnage du dosage du fer

Solution fer à 0,1 $g.L^{-1}$	Peser 50 mg de fer. Ajouter 20 mL d'eau, 5 mL d'acide chlorhydrique. Chauffer pour dissoudre. Refroidir, transvaser dans une fiole de 500 mL et compléter avec de l'eau distillée ayant servie au rinçage (3fois) (stabilité : 1 mois).
Acide acétique Acétate d'ammonium	Dissoudre 40 g d'acétate d'ammonium et 50 mL d'acide acétique dans l'eau. Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	Dissoudre 10 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 100 mL d'eau distillée.
Phénanthroline-1,10	Dissoudre 0,5 g de chlorhydrate de phénanthroline dans 100 mL. Stable 1 semaine à l'obscurité.

Tableau 3 : Composition des réactifs

2.1.3. Traitement des échantillons

Le traitement de l'eau à analyser dépend étroitement de la nature du fer recherché, à savoir : fer total, fer dissous et fer bivalent.

Fer total	**1ère phase : Oxydation** ➔Prélever 50 mL d'eau à analyser, compléter à 50 mL avec l'eau distillée et le placer dans un flacon de 100 mL. ➔Ajouter 5 mL de solution de peroxodisulfate de potassium. ➔Maintenir l'ébullition douce durant 40 mn (volume minimum 20 mL). Refroidir à l'air puis diluer à 50 mL avec de l'eau. Si la solution est trouble après oxydation et avant dilution, la filtrer sur membrane 0,45µm et la recueillir dans une fiole jaugée. Rincer le filtre en ajoutant les eaux de lavage au filtrat. **2ème phase : Dosage** ➔Ajouter 0,5 mL de la solution d'acide sulfurique et diluer avec de l'eau à 50 mL. ➔Tranvaser dans une fiole de 100 mL et ajouter 2 mL de solution d'acétate d'ammonium-acide acétique et 1 mL de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Mélanger. Vérifier le pH (4,5). ➔Ajouter 2 mL de solution de phénanthroline-1.10. ➔Maintenir à l'obscurité durant 15 mn. ➔Effectuer la lecture à 510 nm.
Fer dissous	➔Prélever 50 mL d'eau à analyser et suivre le protocole du tableau 2.
Fer II	➔Prélever 50 mL d'eau à analyser. ➔Ajouter 2 mL de solution d'acétate d'ammonium-acide acétique (pH 4,5). ➔Mélanger. ➔Ajouter 2 mL de solution de phénanthroline 1.10. ➔Maintenir à l'obscurité durant 15 mn. Effectuer la lecture à 510 nm.

***Tableau 4** : Protocole de la préparation des échantillons*

2.1.4. Expression des résultats

La concentration en fer, notée C, peut être déterminée en reportant la valeur de l'absorbance (A) de l'échantillon sur la droite d'étalonnage (A = f(C)). On peut également utiliser la pente k de cette droite ($C = \frac{A}{k}$). En tout état de cause, il est nécessaire d'arrondir le résultat en suivant le tableau ci après :

Concentration de fer en $mg.L^{-1}$	Arrondi à x $mg.L^{-1}$ près
Entre 0,01 et 0,1	0,001
Entre 0,1 et 10	0,01
> 10	0,1

***Tableau 5** : Arrondis des résultats*

2.2. Dosage du manganèse

L'évaluation de la concentration de l'élément concerné était du ressort de l'ancienne norme NF T 90-024 tombée en désuétude. Néanmoins, il apparaît intéressant de l'expliciter car sa mise en œuvre bien que délicate reste possible dans un laboratoire non équipé d'absorption atomique.

2.2.1. Principe

Le dosage des ions Mn^{2+} est effectué après leur oxydation en ion permanganate par le tétraoxoiodate de potassium (KIO_4) en milieu fortement acide et à chaud. La gamme de dosage est comprise de 0,02 à 1 $mg.L^{-1}$ selon le volume de la prise d'essai.

2.2.2. Gamme d'étalonnage – Traitement des échantillons

Elle est à réaliser dans des béchers de 400 mL selon le tableau ci-après.

Béchers	0	1	2	3	4	5	6
Solution Mn^{2+} en mL	0	1	2	5	10	15	20
	Compléter à 100 ou à 250 mL selon le cas						
Quantité Mn^{2+} en µg	0	5	10	25	50	75	100
	- Ajouter 10 mL d'H_2SO_4 au 1/20 et des billes de verre. - Ebullition sur plaque jusqu'à obtenir fumées blanches. - Ajouter 10 gouttes d'HNO_3 au 1/20. Refroidir. - Ajouter 25 mL d'eau, 10 mL d'HNO_3 et 5 mL H_3PO_4 au 1/20. - Chauffer sur plaque jusqu'à légère ébullition en ajoutant 0,3 g de KIO_4 petit à petit. - Laisser bouillir doucement 15 minutes maximum pour le développement de la coloration. Refroidir. Compléter à 100 mL. - Lire à 525 nm.						

***Tableau 6** : Protocole de l'établissement de la gamme d'étalonnage*

Solution mère de manganèse à 0,1 $g.L^{-1}$	Peser 0,288 g de $KMnO_4$ dans 100 mL contenant 3 mL d'H_2SO_4 au 1/20. Ajouter 0,4 g de $NaHSO_3$. Porter à ébullition. Compléter à 1 litre.
Solution étalon à 5 $mg.L^{-1}$	Procéder à une dilution au 1/20 de la solution mère.
Périodate de potassium HNO_3 et H_2SO_4 au 1/20	

***Tableau 7** : Préparation des réactifs*

Le dosage des essais doit se faire immédiatement après le prélèvement. Les volumes à traiter dépendent de la concentration attendue, à savoir 250 mL pour 0,02 à 0,4 $mg.L^{-1}$ et 100 mL pour 0,4 à 1 $mg.L^{-1}$.

3. INTERETS DE LA MESURE

La législation en vigueur préconise une teneur limite pour le fer et le manganèse respectivement de 200 et 50 $µg.L^{-1}$. La saveur métallique fort désagréable causée par la présence de fer dans l'eau est détectable à partir de 0,05 $mg.L^{-1}$.

3.1. Cas du fer

Le fer est indispensable à la synthèse de l'hémoglobine et de la myoglobine. C'est un constituant de coenzymes présents dans la chaîne respiratoire, en l'occurrence les cytochromes. L'ion Fe^{2+} fait partie également d'enzymes telles que les catalases ou les déshydratases.

Les besoins journaliers vont de 10 à 20 $mg.j^{-1}$ selon que l'on soit un homme ou une femme adulte. On distingue le fer hémique issu des produits animaux et le fer non hémique provenant des aliments végétaux. Le taux d'absorption intestinale du fer qui varie de 1 à 20 % est fonction de la forme du fer précédemment énoncée. On peut retenir que ce taux est de 3 et 5 % pour les légumes secs et les épinards mais atteint 16 et 20 % en ce qui concerne la viande

rouge ainsi que le foie et le lait maternel. La physiologie est rude pour Popeye !!!. Le fer est mis en réserve dans le foie, la rate et la mœlle osseuse.

3.2. Cas du manganèse

Le manganèse fait partie des oligoéléments. Il a la particularité de se concentrer dans les tissus riches en mitochondries où il accentue les oxydations. Cet ion est nécessaire à une bonne structuration osseuse et intervient dans la synthèse des protéoglycanes.
Il est à noter que la forme absorbée est le Mn^{3+} après oxydation duodénale où le milieu est alcalin. Les organes stockant le manganèse sont dans l'ordre décroissant la mœlle osseuse, le cerveau et le foie.

Même si les intoxications par l'eau contenant du manganèse sont exceptionnelles, elles ont été répertoriées dans la littérature scientifique. Au Japon, des familles exposées à de fortes concentrations de l'ordre de 14 $mg.L^{-1}$, ont présenté des symptômes de type manganisme, à savoir : rigidité musculaire et perturbations mentales qui ont débouché sur deux décès. La DJA est de 0,05 $mg.kg^{-1}.j^{-1}$.

EXERCICES

3.1 On prépare une gamme en ions ferreux en utilisant du sel de Mohr. On ajoute ensuite de l'orthophénanthroline afin d'avoir un complexe coloré en rouge. Le volume total est 100 mL hors réactif. On lit les absorbances à λ = 525 nm. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Bécher	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m	0,4	0,8	1	1,2	1,6	1,8	2	2,5	3	3,5
A*	0,12	0,25	0,32	0,37	0,5	0,57	0,61	0,79	0,94	1,1

La masse m en mg est la masse de sel de Mohr de formule $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2, 6\ H_2O$ de masse molaire = 392 g. Le dosage d'un échantillon d'eau donne une absorbance de 0,89. (A* = absorbance)

- ⇨ Ecrire l'équation de la dissolution du sel de Mohr dans l'eau.
- ⇨ Calculer la concentration en ions Fe^{2+} en $mol.L^{-1}$ de chaque bécher.
- ⇨ Donner de 3 façons différentes la concentration en ions ferreux de cet échantillon.

Dissolution sels de Mohr

On a : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2, 6\ H_2O = 6\ H_2O + 2\ NH_4^+ + Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-}$

Calcul [Fe^{2+}]

Pour bécher 1 : on a $\frac{\text{masse sels Mohr}}{\text{MM sels Mohr}} = \frac{0{,}4.10^{-3}}{392} = 10^{-6}$ moles pour 100 mL = 10^{-5} $mol.L^{-1}$

On en déduit pour les autres béchers :

Bécher	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[Fe^{2+}].10^{-5}$ $mol.L^{-1}$	1	2	2,5	3,1	4,1	4,6	5,1	6,4	7,6	9

Concentration échantillon eau

1ère solution : Par le calcul de la pente

➔ pente = $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta A}{\Delta C} = \frac{0{,}79 - 0{,}12}{(6{,}4-1).10^{-5}} = \frac{0{,}67}{5{,}4.10^{-5}} = 12407 = \varepsilon$ en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$

Avec $A = \varepsilon Cl$ ➔ $C = \frac{A}{\varepsilon} = \frac{0{,}89}{12407} = 7{,}2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ ⇒ $[Fe^{2+}]$ = 4,01 $mg.L^{-1}$

2ème solution : Par rapport à un étalon

➔ On choisit l'étalon dont l'absorbance est la plus proche de celle de l'essai soit le bécher 9, on a donc :

$$C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} = \frac{0{,}89}{0{,}94} 0{,}076 = 7{,}2.10^{-5}\ mol.L^{-1} \Rightarrow [Fe^{2+}] = 4{,}01\ mg.L^{-1}$$

3ème solution : Par rapport à la droite d'étalonnage

➔ Il s'agit de la solution graphique. On trouve également 4,01 $mg.L^{-1}$.

3.2 On dissout une masse de 1,06 g de sels de Mohr dans 0,5 L d'eau (solution mère). On acidifie avec H_2SO_4 puis on verse de l'eau oxygénée puis le réactif thiocyanate (SCN^-) ce qui permet de développer une coloration rouge proportionnelle à la concentration en ions Fe^{3+}. La lecture des absorbances se fait à 490 nm. Parallèlement, on dose un échantillon d'eau dont la concentration en ions ferreux est de 1 $mg.L^{-1}$.

La gamme d'étalonnage se présente comme suit :

Solution	1	2	3	4	5	6	*Essai*
[Fer]	0,084	0,16	0,33	0,68	1,35	2,7	
A	0,04	0,07	0,14	0,3	0,59	1,18	0,22

$[Fe^{2+}]$ en 10^{-4} $mol.L^{-1}$ MMsels Mohr = 392 $g.mol^{-1}$

- ⇨ Calculer la concentration en ions ferreux de la solution mère.
- ⇨ Calculer le facteur de dilution pour chaque étalon. Proposer un protocole.
- ⇨ Donner l'intérêt d'ajouter du peroxyde d'hydrogène. Ecrire l'équation de réaction mise en jeu.
- ⇨ Donner la formule du complexe chromogène formé lors de ce dosage.
- ⇨ Donner la concentration de l'eau analysée en ions ferrique.

Concentration Fe^{2+} solution mère

⇒ m = 1,06 g de sels de Mohr dans 0,5 L ⇒ $\frac{m}{MM}.2 = \frac{1{,}06}{392} = 5{,}41\ .10^{-3}$ $mol.L^{-1}$

Calcul du facteur de dilution

Etalon 1 ⇒ $[Fe^{3+}] = 0{,}084.10^{-4} mol.L^{-1}$ soit facteur de dilution $\frac{[\text{solution mère}]}{[\text{étalon}]} = \frac{5{,}41.10^{-3}}{0{,}084.10^{-4}} = 644$

Par le même calcul, on obtient pour les autres étalons :

Solution	1.	2	3	4	5	6
Facteur dilution	644	338	164	79,5	40	20

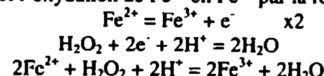
Pour donner un protocole de réalisation de la gamme, on fixe arbitrairement le volume final à 100 mL (non donné dans l'énoncé), ce qui donne par exemple :

Soit pour le bécher 1 ⇒ $\frac{\text{volume final}}{\text{facteur dilution}} = \frac{100}{644} = 0{,}155$ mL de solution mère à prélever

Soit pour le bécher 4 ⇒ $\frac{\text{volume final}}{\text{facteur dilution}} = \frac{100}{79{,}5} = 1{,}26$ mL de solution mère à prélever

Intérêt d'H_2O_2 – Complexe chromogène

Le peroxyde d'hydrogène permet l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} par la réaction suivante :



$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \quad \times 2$$
$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$$
$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Le complexe formé est le thiocyanate ferrique soit $Fe^{3+} + SCN^- = (FeSCN)^{2+}$ coloré en rouge

Concentration de l'eau analysée

Dans ce cas, on effectue le calcul par la méthode de l'étalon (solution 4), soit :

$C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} = \frac{0{,}22}{0{,}3} .0{,}68.10^{-4} = 0{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ⇒ $[Fe^{3+}] = 2{,}8$ mg.L^{-1}

Or, $[Fe^{2+}]$essai est de 1 mg.L^{-1} et ces ions Fe^{2+} ont été transformés en Fe^{3+}

Donc $[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_{dosé} - [Fe^{3+}]_{transformés} = 2{,}8 - 1 = 1{,}8$ mg.L^{-1}

3.3 Une eau brute présente du fer et du manganèse. On désire doser cette concentration en utilisant une solution mère de fer présente une concentration de 100 mg.L^{-1}. L'absorbance de l'échantillon d'eau dosé est de 0,42 et le volume de prise d'essai est de 25 mL. La lecture se déroule à 510 nm. La gamme d'étalonnage est réalisée en 6 fioles y compris le blanc, de concentration 0 à 0,5 mg par fiole et d'un volume total de 50 mL. Les absorbances des étalons sont respectivement de 0/0,12/0,25/0,37/0,50/0,62.

- ⇨ Calculer la fréquence et le nombre d'ondes dans le cas de ce dosage.
- ⇨ Présenter une gamme d'étalonnage en 6 fioles y compris le blanc, de concentration 0 à 0,5 mg par L^{-1} et d'un volume total de 50 mL.
- ⇨ Calculer la quantité et la concentration de fer de l'échantillon d'eau. Conclure.

Calcul fréquence et nombre d'ondes

On a $\lambda = \frac{c}{\upsilon} \Rightarrow \upsilon = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.10^8}{510.10^{-9}} = 588.10^{12}$ s^{-1} (Hertz) $\quad (\lambda = 510$ nm $= 510.10^{-9}$ m$)$

On a nombre ondes $= \frac{1}{\lambda} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{588.10^{12}}{3.10^8} = 1{,}96.10^6$ ondes.s^{-1} $\left(\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{510.10^{-9}} = 1{,}96.10^6 \text{ ondes.s}^{-1}\right)$

Gamme d'étalonnage

Solution mère à 100 mg.L^{-1} ⇒ 1 mL ≡ 100 µg avec volume total de 50 mL donc 0,1 mg/50 mL ce qui correspond à 2 mg.L^{-1}.

La gamme correspond à des concentrations de 0 à 0,5 mg.L^{-1} soit 0/0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mg.L^{-1}. En tenant compte de la solution mère, 0,05 mL dans 50 mL équivaut à une concentration de 0,1 mg.L^{-1}.

	0	1	2	3	4	5
Volume solution en mL	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
Volume eau en mL	50	49,95	49,9	49,85	49,8	49,75
Quantité Fe^{2+} en µg	0	5	10	15	20	25
$[Fe^{2+}]$ en mg.L^{-1}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Calcul quantité et concentration échantillon

On a $\frac{A_{essai}}{A_{étalon}} = \frac{C_{essai}}{C_{étalon}} \Rightarrow C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} \Rightarrow C_{essai} = \frac{0{,}42}{0{,}37} 0{,}3 = 0{,}34$ mg.L^{-1}

Cette quantité de 0,017 mg pour un volume de 25 mL ce qui correspond à $\frac{0{,}017}{25} 1000 = 0{,}68$ mg.L^{-1}

3.4 Soit l'eau brute suivante :

Fer	Manganèse	pH	EH	Q
5 mg.L^{-1}	1,8 mg.L^{-1}	7,2	+ 100 mV	200 m^3.h^{-1}

On choisit pour éliminer le manganèse d'utiliser le dioxyde de chlore ClO_2 qui réagit suivant l'équation suivante :



$$Mn^{2+} + 2\,ClO_2 + 2\,H_2O \quad = \quad MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,ClO^- \qquad (1)$$

- ⇨ Donner le principe d'élimination du fer et du manganèse en précisant les formes chimiques mises en jeu.
- ⇨ Calculer la masse de ClO_2 nécessaire pour oxyder 1 mg de Mn^{2+}.
- ⇨ Calculer la masse de ClO_2 nécessaire par jour.

Principe d'élimination

L'élimination se déroule en 2 étapes : oxydation puis formation d'un précipité



$Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} \Rightarrow Fe(OH)_3 \qquad Mn^{2+} \Rightarrow Mn^{4+} \Rightarrow MnO_2$

Calcul masse de ClO_2

Equation (1) ⇒ $nMn^{2+} = ½\, nClO_2 \Rightarrow \frac{mClO_2}{MMClO_2} = 2 \frac{mMn^{2+}}{MMMn^{2+}} \Rightarrow mClO_2 = 2 \frac{mMn^{2+}}{MMMn^{2+}} MMClO_2$

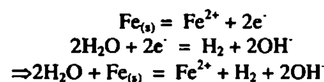
Donc pour $mMn^{2+} = 1$ mg, on a $mClO_2 = 2\frac{1}{55} 67{,}5 = 2{,}45$ mg par mg de Mn^{2+}

Masse ClO_2 nécessaire par jour = Flux Mn^{2+}.2.45 = $Q_{EB}.[Mn^{2+}]_{EB}.2{,}45 = 200.24.1{,}8.2{,}45 = 21{,}1$ kg.j^{-1}

3.5 La solution mère de fer présente une concentration de 100 mg.L^{-1}. La gamme d'étalonnage comporte 6 fioles y compris le blanc avec une quantité de fer de 0 à 0,5 mg par fiole et d'un volume total de 50 mL. Le volume des réactifs est de 5 mL, puis on ajuste à 100 mL. Les absorbances des étalons ont pour valeurs 0/0,2/0,39/0,58/0,8/1,02.

Le dosage d'une eau donne les résultats suivants :

- Dosage direct ⇒ Absorbance égale à 0,42 pour une prise d'essai de 50 mL
- Dosage après hydrolyse ⇒ Absorbance égale à 0,92 (même prise d'essai)

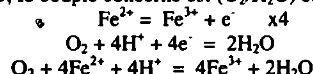


$Fe_{(s)} = Fe^{2+} + 2e^-$

$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

$\Rightarrow 2H_2O + Fe_{(s)} = Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$

A pH = 3, le couple concerné est (O_2/H_2O) et (Fe^{2+}/Fe^{3+}) car il y a formation d'ion fer III (Fe^{3+}), soit :



$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ x4

$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

$O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$

Corrosion clou de fer

L'eau bouillie est exempte de dioxygène et devrait faire rouiller le fer. L'observation n'est pas conforme à la prévision thermodynamique donnée par le diagramme potentiel-pH. L'oxydation du clou de fer par l'eau ne se déroule pas car la cinétique de la réaction est infiniment lente.

Relation entre K et E

L'équation à considérer est : $O_2 + 4H^+ + 2Fe_{(s)} = 2H_2O + 2Fe^{2+}$ avec $K = \frac{[Fe^{2+}]^2}{[H^+]^4[pO_2]}$

A l'équilibre, on a $E_1(O_2/H_2O) = E_2(Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)})$ (1)

(1) $\Rightarrow E_1^0 + \frac{RT}{nF}\ln[H^+]^4[pO_2] = E_2^0 + \frac{RT}{nF}\ln[Fe^{2+}]^2$ avec 4 électrons mis en jeu donc n = 4

(1) $\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{4F}(\ln[Fe^{2+}]^2 - \ln[H^+]^4[pO_2]) = \frac{RT}{4F}(\ln\frac{[Fe^{2+}]^2}{[H^+]^4[pO_2]}) = \frac{RT}{4F}\ln K = \frac{0,06}{4}\log K$

On a donc : $\log K = \frac{4(E_1^0 - E_2^0)}{0,06} \Rightarrow K = 10^{\frac{4(E_1^0-E_2^0)}{0,06}} = 10^{\frac{4(1,23-(-0,44))}{0,06}} = 10^{111}$

La valeur élevée de K induit le fait que la réaction est totale. Un milieu acide favorise cette réaction car une addition d'H^+ déplace l'équilibre vers la droite mais étant donné la valeur de K cette hypothèse est très relative !!!

Quantité d'ions hydroxyde - Concentration

La quantité d'ions ferreux à éliminer pour un litre d'eau brute est de :

$\Rightarrow nFe^{2+}_{eau\ brute} - nFe^{2+}_{attendue} = 270\ \mu g - 150\ \mu g = 120\ \mu g$ soit $2,15.10^{-6}$ mol

$\Rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^- = Fe(OH)_{2(s)}$ donc $nOH^- = 2nFe^{2+} = 4,3.10^{-6}$ mol

$\Rightarrow [NaOH] = 4,3.10^{-6}$ mol dans 10 mL soit $4,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} soit $4,3.10^{-4}.40 = 17,2$ mg.L^{-1}

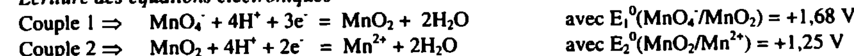
3.7 Une eau naturelle de pH égal à 7,3 contient des ions manganèse Mn^{2+} à une concentration molaire égale à 2.10^{-6} mol.L^{-1} supérieure à la norme de 9.10^{-7} mol.L^{-1}. Pour éliminer ces ions, on envisage de les oxyder en dioxyde de manganèse MnO_2 (insoluble dans l'eau) au moyen d'ions permanganate MnO_4^- qui est transformé lui aussi en MnO_2. Le précipité est séparé par filtration sur sable. Le test consiste à traiter un volume d'eau de 1 m^3 avec 10^{-3} mole de permanganate de potassium.

➪ Ecrire les demi-réactions relatives aux couples mis en jeu.
➪ Calculer les potentiels rédox des deux couples dans les conditions du test.
➪ Après avoir justifié quelle réaction va avoir lieu, écrire son équation.
➪ Montrer que la réaction peut être considérée comme quasi-totale.
➪ Calculer la concentration molaire en ions Mn^{2+} résiduels en fin de réaction.

Données : - $E_1^0(MnO_4^-/MnO_2) = +1,68$ V - $E_2^0(MnO_2/Mn^{2+}) = +1,25$ V

Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2005 (partiel).

Ecriture des équations électroniques



Couple 1 $\Rightarrow MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ avec $E_1^0(MnO_4^-/MnO_2) = +1,68$ V

Couple 2 $\Rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$ avec $E_2^0(MnO_2/Mn^{2+}) = +1,25$ V

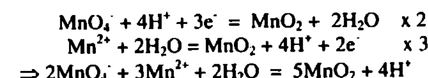
Calcul des potentiels rédox

Couple 1 $\Rightarrow E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n}\log[MnO_4^-][H^+]^4 = 1,68 + \frac{0,06}{3}\log(10^{-4})(10^{-7,3})^4 = +0,976$ V

Couple 2 $\Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} = 1,25 + \frac{0,06}{2}\log\frac{(10^{-7,3})^4}{(2.10^{-6})} = +0,54$ V

Equation prépondérante

On a $E_1 > E_2$ donc la forme MnO_4^- est l'oxydant le plus fort qui réagit avec le réducteur Mn^{2+} pour donner MnO_2, soit :



$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ x 2

$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ x 3

$\Rightarrow 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$

Equation quasi-totale

On a la différence de potentiel $E_2 - E_1 = 0,976 - 0,54 = 0,436$ V supérieure à 0,3 V.
La réaction est donc totale

Calcul concentration Mn^{2+} en fin de réaction

A partir de l'équation $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$

On a $\frac{nMnO_4^-}{2} = \frac{nMn^{2+}}{3} \Rightarrow nMn^{2+}_{éliminé} = \frac{3}{2}nMnO_4^- = \frac{3}{2}10^{-6}$ mol

$\Rightarrow nMn^{2+}_{résiduel} = nMn^{2+}_{initial} - nMn^{2+}_{éliminé} = 2.10^{-6} - \frac{3}{2}10^{-6} = 0,5.10^{-6}$ mol soit $[Mn^{2+}] = 0,5.10^{-6}$ mol.L^{-1}

3.8 Une eau naturelle dont le pH est compris entre 6 et 7 contient des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à une même concentration molaire égale à 10^{-5} mol.L^{-1}. Pour éliminer ces ions, on envisage de transformer les espèces dissoutes solubles en composés insolubles filtrables. Pour obtenir une précipitation en milieu neutre, l'ion Fe^{2+} est transformé en ion Fe^{3+} par oxydation à l'aide de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ qui est réduit en ion chrome (III) Cr^{3+}.

➪ Calculer le pH de début de précipitation de chacun des deux ions.

➪ L'eau définie préalablement contient-elle du fer dissous ? Si oui, sous quelle forme ?

➪ Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de Fe^{2+} par l'ion $Cr_2O_7^{2-}$.

➪ Calculer le potentiel à l'équivalence de la réaction précédente.

Données : - $K_{s1}(Fe(OH)_2) = 10^{-15}$ - $K_{s2}Fe(OH)_3 = 10^{-37}$
- $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ V - $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = +1,33$ V

Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2000 (partiel et modifié).

Calcul pH début précipitation

Cas de $Fe(OH)_2$ On a $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \Rightarrow [Fe^{2+}][OH^-]^2 = K_{s1} = 10^{-15}$

Donc $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[Fe^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-15}}{10^{-5}}} = 10^{-5} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_E}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \Rightarrow pH = 9$

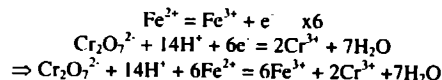
Cas de $Fe(OH)_3$ On a $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \Rightarrow [Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{s2} = 10^{-37}$

$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37}}{10^{-5}}} = 2{,}15.10^{-11} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_E}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2{,}15.10^{-11}} = 0{,}465.10^{-3} \Rightarrow pH = 3{,}3$

Formes des ions

L'eau présente un pH compris entre 6 et 7. En conséquence, le fer dissous est sous forme de Fe^{2+} car pour ces valeurs d'acidité les ions ferrique Fe^{3+} sont précipités sous forme d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ qui existe à partir d'un pH égal à 3,3.

Equation bilan



$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ x6

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$\Rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Potentiel à l'équivalence

On a $E_{(Fe3+/Fe2+)} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 0{,}06\log\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$ notée (1)

et $E_{(Cr2O7/Cr3+)} = E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + \frac{0{,}06}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$ notée (2)

A l'équivalence, on a égalité : $E_{(Fe3+/Fe2+)} = E_{(Cr2O7/Cr3+)} = E_{équiv}$

On multiplie par 6 l'expression (2) pour éliminer le dénominateur 6, soit :

(2) → $6E_{(Cr2O7/Cr3+)} = 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 6\,E_{équiv}$

Puis, on additionne les expressions (1) et 6(2)

On a $\Rightarrow 7\,E_{équiv} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 0{,}06\log\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} + 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$ notée (3)

(3) $\Rightarrow 7\,E_{équiv} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\left[\frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}\right]$

(3) $\Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{7}(E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\left[\frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}\right])$

A l'équivalence, on a les ions Fe^{2+} sous forme de traces ainsi que $Cr_2O_7^{2-}$.

De plus, on a 6n $Cr_2O_7^{2-}$ = 2nFe^{3+} avec $[Fe^{3+}] = 2.10^{-5}$ mol.L^{-1} car les ions Fe^{2+} ont donné des Fe^{3+}.

En conséquence, $[Cr^{3+}] = \frac{2}{3}.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

De plus, on pose que le pH de l'eau est de 7, soit $[H_3O^+] = 10^{-7}$.

(3) $\Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{7}(E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\left[\frac{[Fe^{3+}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}\right])$

(3) $\Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{7}(E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 6E^0_{(Cr2O7/Cr3+)} + 0{,}06\log\left[\frac{(2.10^{-5})(10^{-7})^{14}}{(\frac{2}{3}.10^{-5})^2}\right])$

(3) $\Rightarrow E_{équiv} = \frac{1}{7}(0{,}77 + 6.1{,}33 + 0{,}06\log\left[\frac{[Fe^{3+}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}\right]) = 2{,}05$ V

3.9 L'exercice propose d'étudier et de tracer le diagramme potentiel-pH de l'élément fer.

Données : - Espèces mises en jeu : $Fe_{(s)}$; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $Fe(OH)_{2(s)}$; $Fe(OH)_{3(s)}$
- Concentrations des espèces Fe (II) = Fe (III) = 10^{-2} mol.L^{-1}
- $Ks_{(Fe(OH)2)} = 10^{-15}$ - $Ks_{(Fe(OH)3)} = 10^{-38}$
- $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ V - $E^0(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0{,}44$ V
- Couples à considérer : $(Fe^{2+}/Fe_{(s)})$; $(Fe(OH)_3/Fe^{2+})$; $(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)$ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) ; $(Fe(OH)_2/Fe_{(s)})$

Nombres d'oxydation et formes associées

n.o (Fe) = + III $\Rightarrow Fe^{3+}$; $Fe(OH)_3$ n.o (Fe) = + II $\Rightarrow Fe^{2+}$; $Fe(OH)_2$ n.o (Fe) = 0 $\Rightarrow Fe_{(s)}$

Calcul des pH de précipitation des $Fe(OH)_{2(s)}$; $Fe(OH)_{3(s)}$

On a $Fe^{2+} + 2\,OH^- = Fe(OH)_{2(s)}$ avec $K_S = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-15}$ noté (1)

(1) $\Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{K_s}{[Fe^{2+}]}$ donc $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$ avec $[OH^-] = \frac{K_E}{[H_3O^+]}$

(1) $\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{[Fe^{2+}]}{K_s}}.K_E = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{-15}}}.10^{-14} = 10^{-7{,}5}$ donc pH = 7,5

On a $Fe^{3+} + 3\,OH^- = Fe(OH)_{3(s)}$ avec $K_S = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-38}$ noté (2)

(2) $\Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Fe^{3+}]}}$ donc $[H_3O^+] = \sqrt[3]{\frac{[Fe^{3+}]}{K_s}}.K_E = \sqrt[3]{\frac{10^{-2}}{10^{-38}}}.10^{-14} = 10^{-2}$ donc pH = 2

Etude du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+})

On a $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \Rightarrow E_{(Fe3+/Fe2+)} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} + 0{,}06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

Sur la droite frontière, on a égalité des concentrations $\Rightarrow E_{(Fe3+/Fe2+)} = E^0_{(Fe3+/Fe2+)} = +0{,}77$ V

Etude du couple ($Fe^{2+}/Fe_{(s)}$)

On a $Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)} \Rightarrow E_{(Fe2+/Fe(s))} = E^0_{(Fe2+/Fe(s))} + \frac{0{,}06}{2}\log[Fe^{2+}]$ avec $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

$E_{(Fe2+/Fe(s))} = E^0_{(Fe2+/Fe(s))} - 0{,}06 = -0{,}44 - 0{,}06 = -0{,}50$ V

Etude du couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$)

On a $Fe(OH)_3 + 3\,H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3\,H_2O \Rightarrow E_{(Fe(OH)3/Fe2+)} = E^0_{(Fe(OH)3/Fe2+)} + 0{,}06\log\frac{[Fe(OH)_3)][H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$

Donc $E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} + 0{,}06\log\dfrac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$

Il faut déterminer $E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}$. Le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) présente les mêmes états d'oxydation que le couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$). En conséquence, on a égalité des potentiels rédox soit $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}$. De plus, $Fe(OH)_3$ précipite à partir d'une valeur de pH égal à 2 qui est également commune au couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}).

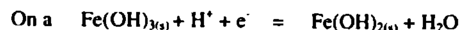
On a donc $E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 0{,}06\log\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} + 0{,}06\log\dfrac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$ noté (3)

Avec $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH = 2 soit $[H^+] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

(3) $\Rightarrow E^0_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - 0{,}06\log\dfrac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 - 0{,}06\log\dfrac{(10^{-2})^3}{10^{-2}} = 1{,}01$ V

Donc $E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} = 1{,}01 + 0{,}06\log\dfrac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = 1{,}01 - 0{,}06\log 10^{-2} - 0{,}18$ pH $= 1{,}13 - 0{,}18$ pH

Etude du couple ($Fe(OH)_3$/ $Fe(OH)_2$)



On a $Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- = Fe(OH)_{2(s)} + H_2O$

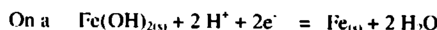
Donc $E_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} + 0{,}06\log\dfrac{[Fe(OH)_3][H^+]}{[Fe(OH)_2]} = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} - 0{,}06$ pH (4)

Il faut déterminer $E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)}$. Le couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$) présente les mêmes états d'oxydation que le couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$). En conséquence, on a égalité des potentiels rédox soit $E_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})}$. De plus, la valeur de pH égal à 7,5 est également commune aux deux formes $Fe(OH)_{3(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}$

Donc : $E_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E_{(Fe(OH)_3/Fe^{2+})} \Rightarrow E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} - 0{,}06$ pH $= 1{,}13 - 0{,}18$ pH
$\Rightarrow E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = 1{,}13 - 0{,}12$ pH $= 1{,}13 - (0{,}12.7{,}5) = +0{,}23$ V

Donc $E_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} = E^0_{(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2)} - 0{,}06$ pH $= +0{,}23 - 0{,}06$ pH

Etude du couple ($Fe(OH)_2/Fe_{(s)}$)



On a $Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O$

Donc $E_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} = E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} + \dfrac{0{,}06}{2}\log\dfrac{[Fe(OH)_{2(s)}][H^+]^2}{[Fe_{(s)}]} = E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} - 0{,}06$ pH noté (5)

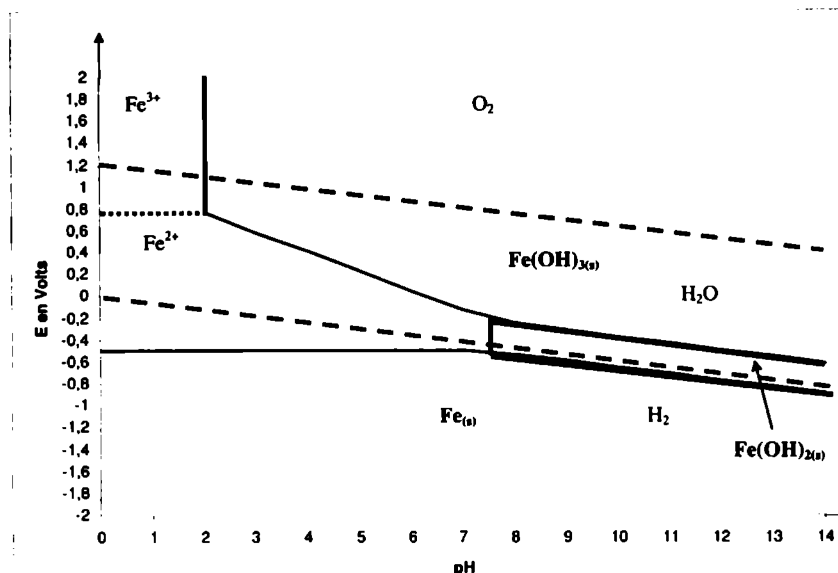
Il faut déterminer $E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))}$. Le couple ($Fe^{2+}/Fe_{(s)}$) présente les mêmes états d'oxydation que le couple concerné. Le pH égal à 7,5 est une valeur commune.

Donc $E_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} = E_{(Fe^{2+}/Fe(s))} \Rightarrow E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} - 0{,}06$ pH $= -0{,}50$ V
$\Rightarrow E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} = -0{,}50 + 0{,}06$ pH $= -0{,}50 + (0{,}06.7{,}5) = -0{,}05$ V

(5) $\Rightarrow E_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} = E^0_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} - 0{,}06$ pH $= -0{,}05 - 0{,}06$ pH

Les règles pour tracer un diagramme de Pourbaix sont les suivantes :

- Espèces solides sont indiquées en gras
- Droite de séparation entre les domaines de deux espèces dissoutes est en pointillé
- Droite de séparation entre les domaines de deux espèces solides est en traits gras
- Droite de séparation entre les domaines d'une espèce dissoute et une espèce solide est en trait moyen.



— — — : Délimitations des domaines de stabilité de l'eau

Le fer sous forme de Fe(s) est en dessous du domaine de stabilité de l'eau. Il sera attaqué. En effet, un métal est corrodé par toute espèce oxydante dont le potentiel rédox est supérieur au sien. Le fer n'est pas un métal noble.

En l'occurrence : - pour pH < 7,5 $\Rightarrow E(H_2O/H_2) = -0{,}06$ pH $> E_{(Fe^{2+}/Fe(s))} = -0{,}5$ V
- pour pH > 7,5 $\Rightarrow E(H_2O/H_2) = -0{,}06$ pH $> E_{(Fe(OH)_2/Fe(s))} = -0{,}05 - 0{,}06$ pH

Dans l'eau, les réactions sont les suivantes :
$Fe_{(s)} + 2H_2O = Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^-$
$2H^+ + 2e^- = H_2$
$Fe_{(s)} + 2H_2O = Fe(OH)_{2(s)} + H_2$

Dans l'eau, le passage de la forme $Fe(OH)_{2(s)}$ à $Fe(OH)_{3(s)}$ est aisée par une réaction d'oxydation par le dioxygène dissous car le domaine de stabilité du couple (O_2/H_2O) est largement au dessus de celui du couple précèdent.

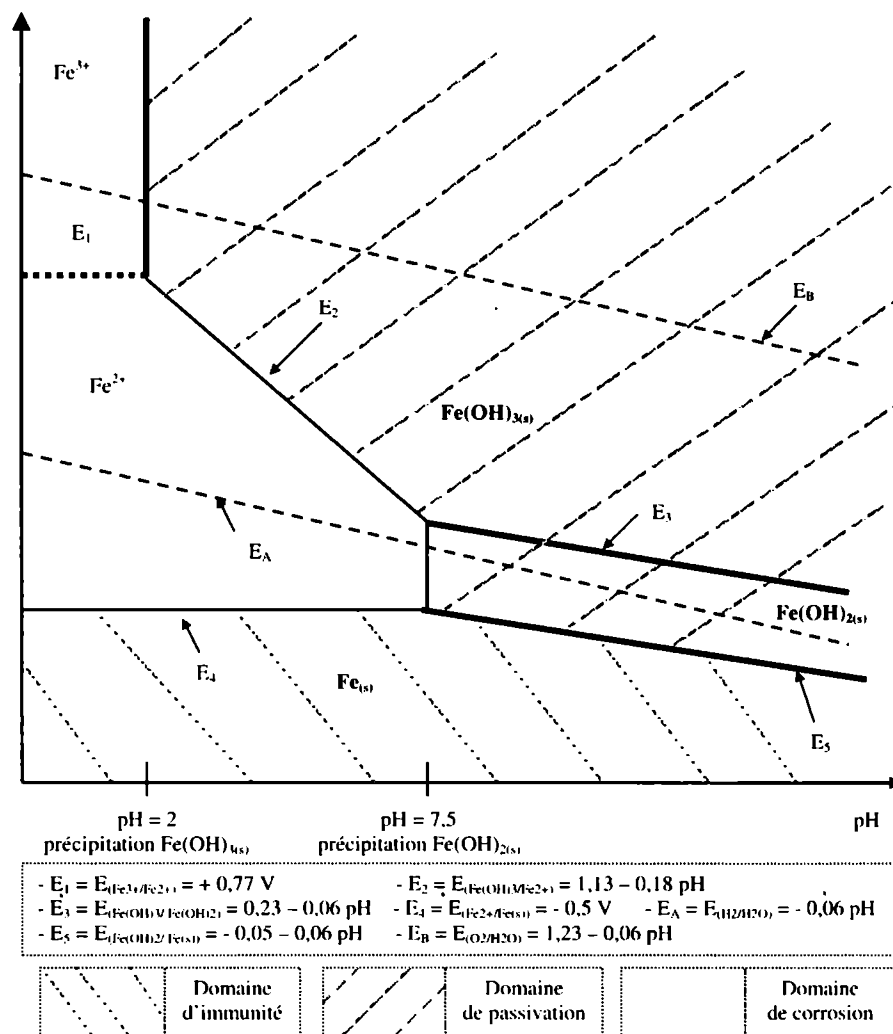
Dans l'eau, les réactions sont les suivantes :
$Fe(OH)_{2(s)} + 2H_2O = Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^-$ x 4
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
$4Fe(OH)_{2(s)} + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_{3(s)}$

Les équations rédox sont : - couple (O_2/H_2O) $\Rightarrow E = 1{,}23 - 0{,}06$ pH
- couple ($Fe(OH)_{3(s)}$/ $Fe(OH)_{2(s)}$) $\Rightarrow E = 0{,}23 - 0{,}06$ pH

En conséquence, l'écart entre les deux couples quelque soient les valeurs de pH est de 1 V.

En ce qui concerne le couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$) :
$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ + e^-$ x 4
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+ + 2H_2O$

Il est à noter que les oxydes stables qui se forment sont Fe_2O_3 et Fe_3O_4 qui protègent que partiellement le métal fer car les couches ainsi développées ne sont pas totalement imperméables.
Le domaine d'immunité est la zone de stabilité du métal. La combinaison des zones de stabilité des espèces solides sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes définit la passivation thermodynamique. Le domaine de corrosion est la zone dans laquelle les concentrations des espèces dissoutes sont supérieures à 10^{-6} mol.L^{-1} à l'équilibre. On peut distinguer les phénomènes de corrosion humide qui ont lieu en présence d'eau liquide et de corrosion sèche se déroulant sous l'action de gaz oxydants tels que O_2, Cl_2, H_2S et O_3.



Chapitre IV

DICHLORE – DIOXYDE DE CHLORE

Ce chapitre est consacré aux dosages spectrophotométriques des oxydants cités dans le titre utilisés plus particulièrement en eau potable. Les méthodes décrites ont été rédigées pour permettre une mise en œuvre aisée et par conséquence, autorisent le dosage de ces réactifs sur le site d'exploitation. Toute considération théorique concernant ces composés peut être consultée dans la partie B chapitre V de cet ouvrage.

1. DOSAGE DU DICHLORE (ISO 7393-2)

1.1. Objet – Domaine d'application

Il s'agit de la méthode de dosage du dichlore libre et total dans l'eau de consommation et applicable sur le lieu de prélèvement en étant basée sur le mesurage de l'intensité de la couleur avec une échelle d'étalons.

Elle est applicable à des concentrations exprimées en dichlore (Cl_2), de 0,0004 à 0,07 mmol.L^{-1}, soit de 0,03 à 5 mg.L^{-1} et à des concentrations plus élevées par dilution de l'échantillon.

1.2. Principe

Elle permet de mesurer la concentration en chlore libre par réaction directe avec la DPD qui se traduit par la formation d'un composé rouge à pH compris entre 6,2 et 6,5 absorbant à 510 nm. La concentration en Cl_2 est déterminée par comparaison visuelle de la couleur avec une échelle d'étalons ou avec un spectrophotomètre.

L'addition de KI en excès permet de déterminer le chlore total.

1.3. Réactifs

Ils doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau utilisée doit être exempte de chlore et de substances réductrices soit une eau sans demande de chlore.

L'eau déminéralisée est d'abord chlorée jusqu'à une concentration de 10 mg.L^{-1} et gardée bouchée pendant au moins 16 heures. La déchloràtion est obtenue par exposition aux radiations UV pendant 30 minutes (au moins) ou à la lumière solaire directe pendant plusieurs heures. Le contrôle de l'eau sans demande de chlore suit le protocole décrit ci-dessous.

- Fiole 1 de 250 mL : 100 mL de l'eau à contrôler, 1 g de KI, 2 mL d'H_3PO_4 et une pointe de spatule d'indicateur d'iode ➔ aucune coloration
- Fiole 2 de 250 mL : 100 mL de l'eau à contrôler, 1 g de KI, 2 mL d'H_3PO_4 et une pointe de spatule d'indicateur d'iode. Ajouter 10 gouttes d'eau de Javel à 0,1 g.L^{-1} ➔ légère coloration bleue

Les autres réactifs utilisés dans le mode opératoire de cette norme sont explicités ci-dessous.

Sulfate de N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine soit DPD à 1,1 g.L^{-1}	- Mélanger 250 mL d'eau* avec 2 mL d'H_2SO_4 commercial et 0,2 g d'EDTA disodique hydraté. - Dissoudre 1,1 g de DPD anhydre. - Diluer à 1000 mL. Mélanger.
Solution tampon à pH 6,5	- Dissoudre dans l'eau* dans l'ordre : 24 g de Na_2HPO_4 anhydre et 46 g de KH_2PO_4. - Ajouter 0,8 g d'EDTA. - Compléter à 1000 mL. Mélanger.
Iodure de potassium (KI)	
Acide sulfurique à 1 mol.L^{-1}	- Verser doucement 54 mL d'H_2SO_4 commerciale à 800 mL d'eau*. - Refroidir et verser dans une fiole jaugée d'1 L en complétant avec de l'eau*.
Hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1}	- Peser 80 g de NaOH et ajouter 800 mL d'eau*. - Transférer dans une fiole jaugée et compléter à 1 L d'eau*
Solution mère d'iodate de potassium (KIO_3)	- Dissoudre 1,006 g de KIO_3 dans 250 mL d'eau* - Compléter à 1 L dans une fiole jaugée.
Solution étalon d'iodate de potassium	- Diluer au 1/100ème la solution mère avec de l'eau* en ajoutant 1 g de KI en complétant à 1000 mL.
Solution NaOCl à environ 0,1 g Cl_2.L^{-1}	- Prélever 1 mL d'une solution commerciale de NaOCl à 9,6 % c.a. - Compléter à 1 L.
Arsenite de sodium ($NaASO_2$) à 2 g.L^{-1} ou Thioacétamide (CH_3CSNH_2) à 2,5 g.L^{-1}	

Eau : Eau sans demande en chlore*

***Tableau 1** : Préparation des réactifs pour le dosage du dichlore norme ISO 7393-2*

1.4. Mode opératoire

La gamme d'étalonnage se réalise dans des fioles de 100 mL en respectant les consignes répertoriées ci dessous :

- ➔ Introduire dans des fioles jaugées de 100 mL des volumes croissants de la solution étalon de KIO_3 afin d'établir une gamme de 0,3 à 50 mL (0,423 à 70,5 µmol.L^{-1} ≡ 0,03 à 5 mg Cl_2.L^{-1}).
- ➔ Ajouter 1 mL d'H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1} puis au bout de 1 minute, 1 mL de NaOH (1 mol.L^{-1}). Compléter à 100 mL avec de l'eau sans chlore.
- ➔ Transférer chaque contenu des fioles (sans rincer) dans un erlen contenant 5 mL de solution tampon et 5 mL de solution DPD ajoutés moins de 1 minute préalablement au transfert et mélanger.
- ➔ Remplir les cuves de mesure et mesurer dans les 2 minutes à 510 nm.

Il faut noter une correspondance entre la solution étalon d'iodate de potassium et la concentration en Cl_2, soit : 1 mL = 10,06 µg de KIO_3 ≡ 0,141 µmoles Cl_2.

Un étalonnage est à effectuer pour chaque nouvelle préparation du réactif à la DPD et vérifier journellement un point de la courbe.

Prises d'essai	➔ Effectuer 2 prises d'essai de 100 mL (V_0). Pour des concentrations supérieures à 5 mg.L^{-1}, diluer avec de l'eau sans demande en chlore. Le dosage doit se réaliser immédiatement après le prélèvement en évitant toute agitation, chaleur ou lumière vive directe pour limiter les pertes.
Dosage du chlore libre	➔ Ajouter dans une fiole de 250 mL dans l'ordre : 5 mL de solution tampon, 5 mL de réactif à la DPD et la première prise d'essai. ➔ Remplir la cuve et mesurer immédiatement dans les mêmes conditions de réalisation de la gamme d'étalonnage. ➔ Enregistrer C_1 la concentration lue sur la courbe d'étalonnage
Dosage du chlore total	➔ Ajouter dans une fiole de 250 mL dans l'ordre : 5 mL de solution tampon, 5 mL de réactif DPD, la deuxième prise d'essai et 1 g KI. ➔ Remplir la cuve et mesurer après 2 minutes dans les mêmes conditions de réalisation de la gamme d'étalonnage. ➔ Enregistrer C_2 la concentration lue sur la courbe d'étalonnage
Interférence due au manganèse oxydé	➔ Ajouter dans une fiole de 250 mL dans l'ordre : la prise d'essai, 1 mL de solution d'arsénite de sodium (2 g.L^{-1}) (thioacétamide). Mélanger. ➔ Ajouter 5 mL de solution tampon et 5 mL de réactif à la DPD. ➔ Remplir la cuve et mesurer immédiatement dans les mêmes conditions de réalisation de la gamme d'étalonnage. ➔ Enregistrer C_3 la concentration lue sur la courbe d'étalonnage

***Tableau 2** : Mode opératoire du dosage du chlore libre et total (norme 7393-2)*

Les solutions d'arsénite de sodium ou de thioacétamide neutralisent les composés oxydants autres que le manganèse oxydé.

Il est nécessaire d'utiliser une verrerie "sans demande en chlore". Pour ce faire, il faut remplir le matériel à utiliser avec la solution de NaOCl à 0,1 g Cl_2.L^{-1} suivi, au bout d'une heure, d'un rinçage abondant à l'eau sans demande en chlore. Chaque type d'analyse (chlore libre et chlore total) demande un jeu de verrerie spécifique.

1.5. Expression des résultats

Les concentrations en dichlore libre et total sont données par les expressions suivantes :

Concentration en dichlore libre

$$[Cl_2] = \frac{V_0(C_1 - C_3)}{V_1} \text{ en mmol de } Cl_2.L^{-1} \text{ ou } 70{,}91.\frac{V_0(C_1 - C_3)}{V_1} \text{ en mg de } Cl_2.L^{-1}$$

Concentration en dichlore total

$$[Cl_2] = \frac{V_0(C_2 - C_3)}{V_1} \text{ en mmol de } Cl_2.L^{-1} \text{ ou } 70{,}91.\frac{V_0(C_2 - C_3)}{V_1} \text{ en mg de } Cl_2.L^{-1}$$

Avec :

- C_1 : concentration en Cl_2 exprimée en millimoles de Cl_2 par litre.
- V_0 : volume maximum en mL de la prise d'essai (avant dilution, soit V_0 = 100 mL).
- V_1 : volume en mL de l'échantillon pour essai dans la prise d'essai.
- C_3 : concentration en Cl_2 exprimée en millimoles de Cl_2 par litre pour quantifier l'interférence du manganèse.
- C_2 : concentration en Cl_2 exprimée en millimoles de Cl_2 par litre.

2. DOSAGE DU DIOXYDE DE CHLORE (NF EN 12671)

2.1. Principe

Il s'agit de la mesure spectrophotométrique de la réduction de l'absorbance à 548 nm d'une solution diluée de 1,5-bis-(4-méthylphénylamino-2-potassium sulfonate)-9,10-anthraquinone soit Acide Chrome Violet K (ACVK), après réaction avec une quantité appropriée de solution de ClO_2. Cette norme donne une méthode spécifique au ClO_2 dans les effluents du générateur (réacteur) de dioxyde de chlore.

2.2. Réactifs - Matériels

Les réactifs utilisés dans le mode opératoire de cette norme doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau utilisée doit être de qualité 3 conforme à l'EN ISO 3696.

Solution ACVK à 0,2 mmol.L^{-1}	- Violet d'alizarine 3 R de MM = 622,25 g - Peser 124,45 mg dans 200 mL (fiole jaugée 1 L) - Mélanger 30 min. Ajouter 20 mg d'hexamétaphosphate de sodium. - Mélanger 10 min. Ajouter 200 mL d'eau et 48,5 g de NH_4Cl. Mélanger jusqu'à atteindre la température ambiante. - Ajouter 1,6 g de NH_3. Compléter à 1 L. - Boucher et conserver la nuit.
Solution tampon d'iodure de potassium à 20 g.L^{-1}	- 20 g de KI ainsi que 7,3 g de $Na_2HPO_4.2H_2O$ et 3,5 g de KH_2PO_4 dans 1 L.
Iodure de potassium ; H_2SO_4 à 6 mol.L^{-1} **Indicateur iodure de zinc-amidon[1]** **Solution thiosulfate titré à 0,1 mol.L^{-1} [2]**	

[1] : Voir partie B chapitre V § 4.3.3. tableau 14 [2] : Voir même chapitre § 4.3.5.

Tableau 3 : *Préparation des réactifs pour le dosage du dioxyde de chlore norme NF EN 12671*

La préparation de la solution de ClO_2 est spécifique. On l'obtient en faisant réagir une solution aqueuse diluée de chlorite de sodium avec de l'anhydride acétique $(CH_3CO)_2O$ selon l'équation suivante :



$$4NaClO_2 + 2(CH_3CO)_2O + H_2O = 2ClO_2 + NaClO_3 + NaCl + 2CH_3CO_2H + 2CH_3CO_2Na$$

La réaction est complète avec une solution d'environ 1 g.L^{-1} de $NaClO_2$ (10 à 12 mmol.L^{-1}) additionnée de 1,3 à 1,5 mL d'anhydride acétique.

Soit la relation $\frac{nNaClO_2}{4} = \frac{nClO_2}{2} \Rightarrow nClO_2 = \frac{nNaClO_2}{2}$ donc $[ClO_2]$ = 5 à 6 mmol.L^{-1} ce qui correspond à une concentration ClO_2 comprise entre 337,5 à 405 mg.L^{-1}.

A l'abri de la lumière et au frais, la solution de dioxyde de chlore est stable plusieurs semaines. Son étalonnage par iodométrie est indispensable avant son emploi comme étalon de comparaison.

La verrerie colorée en brun-noir pour protéger de la photo-décomposition est à réserver exclusivement à ce dosage. Avant usage, un rinçage avec une solution diluée de dioxyde de chlore à 1 g.L^{-1} suivi d'un à l'eau doit être effectué.

Un spectrophotomètre à double faisceau et l'emploi de cuves optiques d'épaisseur 5 cm ou plus sont nécessaires.

2.3. Mode opératoire

2.3.1. Etalonnage solution de ClO_2

Cette mesure doit suivre le protocole suivant :

- Verser 80 mL d'eau distillée et 20 mL du tampon phosphate-iodure ainsi qu'un gramme de KI
- Introduire un volume V_0 de la solution de ClO_2 à étalonner en maintenant plongée la pipette de transfert. La quantité de ClO_2 doit être compris entre 3 à 10 mg soit 3 à 10 mL.
- Titrer avec la solution de thiosulfate en ajoutant 4 à 6 gouttes d'indicateur.
- Noter le volume de thiosulfate, soit : V_1.
- Ajouter 5 mL d'H_2SO_4. Mélanger.
- Poursuivre le titrage jusqu'à la fin avec un volume complémentaire de thiosulfate, soit : V_2
- Contrôler que $4V_1 = V_2$ avec un différentiel de $0,03V_2$

La concentration en ClO_2 s'exprime par : $[ClO_2] = \frac{(V_1 + V_2).c.67,46.1000}{5V_0}$ en mg.L^{-1}.

Avec :

- V_0 : volume en mL de la solution mère de dioxyde de chlore
- V_1 : volume en mL de la solution de thiosulfate utilisé pour le titrage jusqu'à pH 7,2
- V_2 : volume en mL de la solution de thiosulfate utilisé pour le titrage jusqu'à pH 2
- c : concentration exacte de thiosulfate exprimée en mol.L^{-1}
- 67,46 : masse molaire du ClO_2

2.3.2. Gamme d'étalonnage

La gamme d'étalonnage se réalise dans des fioles de 200 mL en respectant les consignes répertoriées ci dessous :

- Introduire 20 mL de la solution d'ACVK dans une série de fioles jaugées de 200 mL.
- Ajouter des volumes de la solution étalon de ClO_2 dans ces fioles afin d'obtenir une gamme de concentration de 0 à 2,5 mg.L^{-1}.
- Compléter au volume avec de l'eau. Après un temps réactionnel de 10 minutes, mesurer l'absorbance à 548 nm en utilisant des cuves optiques d'épaisseur de 5 cm ou plus.
- Le blanc de gamme est obtenu en complétant au volume avec une eau exempte de ClO_2 une fiole contenant 20 mL de la solution d'ACVK.

Un étalonnage est de rigueur à chaque nouvelle préparation de solution mère d'ACVK.

2.3.3. Mesure de la teneur en ClO_2 d'un échantillon

La mesure de la concentration en dioxyde de chlore nécessite de se conformer au protocole suivant :

- Introduire 20 mL de la solution d'ACVK dans une série de fioles jaugées de 200 mL.
- Effectuer les dilutions de prélèvement en introduisant avec une pipette, les échantillons appropriés des effluents du réacteur dans les 20 mL de colorant. Rincer préalablement la pipette avec l'échantillon de ClO_2 et transférer en la plongeant dans la solution de colorant.
- Effectuer la dilution de l'essai à blanc en même temps que la dilution du prélèvement.
- Diluer la totalité des fioles avec 200 mL d'eau pour l'essai à blanc.
- Noter la différence d'absorbance à 548 nm dans les 10 min et la concentration en ClO_2 est obtenue par interpolation sur la courbe d'étalonnage.

Il est à noter que la concentration en dioxyde de chlore de l'échantillon doit être comprise entre 1 et 2,5 $mg.L^{-1}$ dans le volume total de 200 mL. En cas de dilution, le résultat final est obtenu en multipliant la concentration mesurée par le facteur de la dite dilution.

2.3.4. Fidélité - Spécificité

En respectant les volumes préconisés, la limite de détection est de 0,02 $mg.L^{-1}$ et la répétabilité de 0,01 $mg.L^{-1}$.

La méthode est exempte d'interférences avec le dichlore et le dibrome en solution aqueuse, les chloramines, le chlorite, le chlorate et le peroxyde d'hydrogène.

Chapitre V

PHOSPHORE

Dans les eaux naturelles et usées, l'élément phosphore se trouve majoritairement sous la forme d'anions phosphates. On peut répertorier les orthophosphates (PO_4^{3-}), les phosphates hydrolysables et les phosphates organiques à l'état dissous ou particulaire. Leur présence est le fruit de l'utilisation de détergents et de lessives phosphatés, l'emploi abusif d'engrais et la non maîtrise des effluents d'élevage. Le phosphore n'est pas toxique pour la faune et la flore mais il est responsable de la prolifération des algues. En conséquence, son rejet est normé.

1. GENERALITES

1.1. Origine

La présence de l'élément phosphore dans l'environnement s'explique par ses multiples origines qui sont répertoriées dans la figure 1.

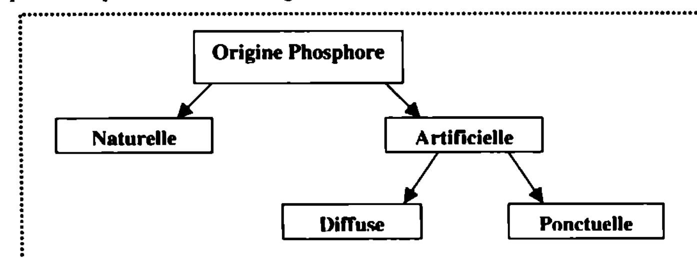


Figure 1 : Panorama des origines du phosphore

Le phosphore naturel existe dans la lithosphère à raison de 0,11 %. Il est principalement extrait de mines spécifiques sous forme de phosphate de calcium. Au niveau de l'hydrosphère, on note une concentration moyenne de 0,01 $mg.L^{-1}$ due à l'érosion des roches.

L'origine artificielle est directement liée à l'activité humaine. On retrouve des formes minérales et organiques. L'impossibilité de localiser la source de phosphore avec précision indique le caractère diffus de la pollution. Le lessivage des excès d'engrais des terres agricoles et des déjections animales (lisiers, fumiers) en sont responsables. L'origine ponctuelle sous-entend le ciblage parfait des rejets domestiques ou industriels et permet de mettre en œuvre les moyens de les canaliser et de les traiter. En ce qui concerne les eaux résiduaires urbaines domestiques, les rejets en phosphore sont composés pour moitié par les molécules issues du métabolisme à hauteur de 1 à 2 $g.j^{-1}$ et pour l'autre moitié par les détergents et lessives pour 2 $g.j^{-1}$ et par habitation. Ce dernier paramètre est en diminution constante. L'activité industrielle de type agroalimentaire, abattoirs, laveries et chimique de l'engrais sont responsables des émissions de phosphore. Le flux polluant des eaux résiduaires urbaines et industrielles est de l'ordre de 106 $kt.an^{-1}$ en France.

La répartition de l'origine du phosphore s'établit comme indiquée dans le tableau 1.

Origine naturelle	Origine diffuse		Origine ponctuelle		
Roche	Effluent élevage	Engrais	Industries	Métabolisme	Détergents
11%	31%	19%	6%	18%	15%

Tableau 1 : Répartition des origines du phosphore

1.2. Formes

Il existe plusieurs classements du phosphore selon que l'on s'intéresse au caractère dissous ou particulaire c'est-à-dire retenu par filtration sur membrane de 0,45 µm ou à la nature chimique en l'occurrence des formes minérales ou organiques. On s'attache dans ce qui suit à cette dernière classification, à savoir :

Phosphore minéral	**Naturel**	- Sels d'apatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.
	Artificiel	- Sels de phosphore sous forme d'hydrures (PH_3), d'oxydes, d'halogénures et de sulfures. - Oxydes de phosphore : (H_3PO_4) sous forme de sels monosodiques et potassiques très solubles ou magnésiques non solubles. - Polyphosphates : association d'au moins de 2 unités phosphate de formule générale $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$.
Phosphore organique	**Artificiel**	- Molécules biologiquement très importantes : acides nucléiques (ADN, ARN), ATP, phospholipides, phosphoprotéines.

Tableau 2 : Différentes formes du phosphore

Le dosage du phosphore total noté PT mesure l'intégralité de toutes ces formes. En conséquence, on peut écrire PT = Phosphore minéral + Phosphore organique = PPO_4^{3-} + PPolyphosphates + PPorganique dont l'unité est le $mg.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$ de P. Dans certains domaines, en agriculture et en pédologie, la concentration de phosphore est exprimée en P_2O_5.

On peut retenir que le phosphore est utilisé sous forme de sels monosodiques (NaH_2PO_4) dans les lessives et les réactifs pour les eaux de chaudières et sous forme de sels trisodiques (Na_3PO_4) comme produit de nettoyage des boiseries. Les engrais phosphorés contiennent de fortes concentrations en phosphates. L'agriculture raisonnée sait désormais les utiliser à bon escient.

1.3. Cycle du phosphore

Le cycle de cet élément est relativement simple car il comporte peu de formes chimiques différentes et peu d'étapes.

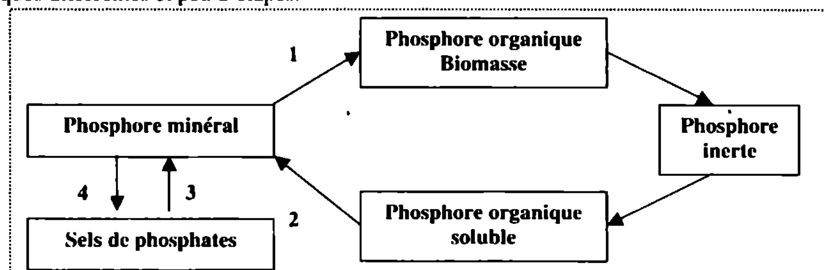


Figure 2 : Cycle simplifié du phosphore

Etape		
1	**Minéralisation**	Hydrolyse de matière organique contenant du phosphore par des phosphatases libérant des PO_4^{3-}.
2	**Assimilation**	Assimilation des PO_4^{3-} ne concernent que les bactéries et les plantes supérieures.
3	**Solubilisation**	Se déroule en milieu aérobie et est rendue possible par action d'acides organiques sur des précipités phosphorés du type $Fe(OH)_3(PO_4)_2$ libérant des PO_4^{3-}.
4	**Précipitation**	Insolubilisation du phosphore dans les sédiments en milieu anaérobie. Phénomène primordial à l'autoentretien de l'eutrophisation.

Tableau 3 : Principales étapes du cycle du phosphore

Le phosphore est le facteur limitant de la croissance de toute biomasse. Il est l'élément moteur de l'eutrophisation en eau douce stagnante alors que dans le cas des eaux marines, le nitrate est essentiel à la pousse algale.

2. METHODE DE DOSAGE (EN 1189)

2.1. Principe – Domaine d'application

En présence d'une solution acide sulfurique de molybdate et de vanadate d'ammonium, les orthophosphates conduisent à la formation d'un complexe phosphomolybdique (H_3PO_4 -$(MoO_3)_{12}$). Par addition d'un réducteur (acide ascorbique), le complexe est réduit en complexe phosphomolybdeux - molybdique ($H_3PO_4((MoO_3)_4$ $MoO_2)_2$). Ce composé est stable et soluble coloré en bleu. Le développement de la coloration est accéléré par un catalyseur (émétique) qui est un tartrate double de potassium et d'antimoine. La lecture s'effectue à une longueur d'onde égale à 880 nm.

Cette méthode est applicable à tous types d'eaux, eau de mer et effluents compris. Les teneurs en phosphore déterminables sans dilution sont comprises entre 0,005 et 0,8 $mg.L^{-1}$. Des interférences avec différents composés sont possibles, en particulier avec le fer et le chrome III et IV. Les silicates à des concentrations supérieures à 5 $mg.L^{-1}$ provoquent une augmentation de l'absorbance.

2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La solution mère d'orthophosphates de concentration 50 mg de $P.L^{-1}$ est à diluer pour obtenir une solution fille de concentration 2 $mg.L^{-1}$. La gamme d'étalonnage se réalise dans des fioles de 50 mL en suivant les consignes du tableau 4.

Fioles	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution P en mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eau en mL	Compléter à 40 mL									
Acide ascorbique	1 mL partout									
Solution molybdate acide	2 mL partout									
Eau	Compléter à 50 mL									
	Attendre 10 à 30 minutes ; Lire à 700 ou 880 nm									

Tableau 4 : Gamme d'étalonnage du dosage du phosphore

Le blanc de gamme ne comporte que l'eau distillée sans aucun réactif. La mesure de l'absorbance peut être faite à 700 nm si une perte de sensibilité est admissible.

2.3. Traitement des échantillons

2.3.1. Généralités

Les orthophosphates seront dosés directement sur l'échantillon. Les polyphosphates seront accessibles après une hydrolyse acide. Une minéralisation permettra de doser le phosphore total. Un échantillon pourra présenter du phosphore en suspension (lié à des acides humiques par ex), il faut donc bien mélanger.

La verrerie ne devra pas être lavée avec des détergents contenant du phosphore, le lavage doit s'effectuer avec de l'acide chlorhydrique à 10% à une température de 40 à 45 °C et le rinçage à l'eau distillée. Pour une précision maximale, la verrerie utilisée pour la mesure de la concentration en phosphore doit être réservée à ce seul emploi et celle utilisée pour le développement de la coloration doit être rincée de temps en temps avec une solution de NaOH à 2 $mol.L^{-1}$.

2.3.2. Dosage des orthophosphates

Les orthophosphates doivent être dosés dans les 24 h après le prélèvement après avoir refroidi à 4°C sur le site. Pour différencier le phosphore soluble de l'insoluble, on peut filtrer l'échantillon ramené à température ambiante sur membrane de 0,45µm préalablement lavée à l'eau chaude (35°C). Eliminer les 10 premiers mL du filtrat et en recueillir le reste. Ajuster le pH de l'échantillon entre 6 et 8. Réaliser le dosage immédiatement en respectant les volumes décrits ci-dessous en suivant la gamme d'étalonnage et ce pour une cuve optique de 10 mm.

Un essai à blanc doit être réalisé en remplaçant le volume de prise d'essai par de l'eau distillée. Procéder ensuite comme pour la gamme d'étalonnage.

Volume de la prise d'essai en mL	40	20	10	5
[P] supposée en mg de $P.L^{-1}$	0,8	1,6	3,2	6,4

Tableau 5 : Volume de prise d'essai en fonction de la concentration attendue

2.3.3. Dosage des orthophosphates hydrolysables : les polyphosphates

Il s'agit d'une hydrolyse acide capable de libérer les ions PO_4^{3-} des composés phosphatés tels que pyrophosphates et phosphates cycliques qui appartiennent à la famille des polyphosphates. L'échantillon est le filtrat obtenu conformément au point 2.3.2. auquel on ajoute 1 mL H_2SO_4 à 4,5 M par tranche de 100 mL pour obtenir un pH 1. Conserver le filtrat au froid et à l'obscurité jusqu'à l'analyse.

Hydrolyse	➔ Prélever un volume de prise d'essai conformément aux données du tableau 5 ➔ Ajouter H_2SO_4 pour avoir un pH inférieur à 1 ➔ Faire bouillir doucement durant 30 minutes. Ajouter de l'eau pour avoir un volume toujours compris entre 25-35 mL. ➔ Refroidir et ajuster le pH entre 3 et 10.
Réalisation essai	➔ Transférer dans une fiole de 50 mL en diluant à 40 mL avec de l'eau ➔ Procéder comme pour la gamme d'étalonnage en y incorporant un essai à blanc.

Tableau 6 : Mode opératoire du dosage des polyphosphates

2.3.4. Dosage du phosphore total

Une minéralisation (traitement acide à chaud avec catalyseur tel que le peroxodisulfate ou sans catalyseur) permet de libérer les PO_4^{3-} de l'ensemble des molécules phosphorées minérales (polyphosphates) ou organiques (ATP, acides nucléiques...). La méthode décrite est la digestion utilisant l'acide nitrique et sulfurique qui est la plus efficace pour hydrolyser le phosphore sous forme organique. La minéralisation doit se dérouler sous une hotte ventilée.

Minéralisation	➔ Prélever un volume de prise d'essai conformément aux données du tableau 5 et le transférer dans un ballon Kjeldahl (200 mL). ➔ Ajouter 2 mL d'H_2SO_4 concentré et des billes de verre. ➔ Chauffer doucement jusqu'à obtenir des fumées blanches. Refroidir. ➔ Ajouter goutte à goutte 0,5 mL HNO_3 tout en chauffant et agitant jusqu'à disparition des fumées rousses pour obtenir une solution incolore et limpide. ➔ Refroidir et ajouter avec précaution 20 mL eau. ➔ Ajouter avec précaution NaOH à 8 $moles.L^{-1}$ afin d'ajuster le pH entre 3 et 10.
Dosage	➔ Transférer la solution dans fiole jaugée de 50 mL en rinçant plusieurs fois le ballon. ➔ Procéder comme pour la gamme d'étalonnage en y incorporant un essai à blanc.

Tableau 7 : Mode opératoire du dosage du phosphore total

2.3.5. Expression des résultats

Le dosage colorimétrique ne révèle que les PO_4^{3-}. L'hydrolyse acide et la minéralisation libère ces anions des composés phosphorés et permet de déterminer leur concentration. Il s'agit d'un dosage indirect. En conséquence, lors de la détermination des polyphosphates, on dose les PO_4^{3-} "libres" et ceux libérés par l'hydrolyse. Il en est de même pour le dosage du phosphore total.

Orthophosphates	[P] en $mg.L^{-1} = \frac{(A - A_0)V_{MAX}}{f.V_S}$ noté P_1 ➔ A ; A_0 : absorbance prise essai et blanc ➔ f : pente courbe absorbance ➔ V_{MAX} : volume référence prise d'essai en mL (50 mL) ➔ V_S : volume de la prise d'essai
Polyphosphates	Expression (1) avec [P] noté P_2 avec [P-Polyphosphates] = $[P]_2 - [P]_1$
Phosphore total	Expression (1) avec [P] noté P_3 avec [Porganique] = $[P]_3 - [P]_2$

Tableau 8 : Calcul de la concentration des différentes formes de phosphore (Le tracé de la droite d'étalonnage permet de déterminer les concnetrations)

En résumant, la concentration du phosphore total est la somme des concentrations des différentes formes de phosphore soit : **$[P_T]$ = [P-PO_4^{3-}] + [P-Polyphosphates] + [P-P_{ORGA}]**. Il est nécessaire d'arrondir les résultats avec 3 chiffres significatifs en suivant les consignes du tableau ci après :

Concentration en mg de $P.L^{-1}$	Arrondi à x $mg.L^{-1}$
Inférieure à 0,1	± 0,001
Entre 0,1 et 10	± 0,01
Supérieure à 10	± 0,1

Tableau 9 : Arrondis des résultats

3. IMPORTANCE DU PHOSPHORE

3.1. Phosphore et environnement : Eutrophisation

L'eutrophisation est un enrichissement des eaux en sels minéraux. Il s'agit d'un phénomène naturel. D'un lac, on passe progressivement à un étang puis à un marais, à une plaine et enfin à une forêt par comblement du plan d'eau par apports de matériaux érodés du bassin versant. Lorsqu'un lac présente une évolution pathologique, on a affaire à une dystrophisation.
La preuve de la responsabilité du phosphore dans ce phénomène a été apportée par Schindler en 1974 qui a séparé un lac en deux zones distinctes et étanches, dont une seule a reçu des apports en phosphates en plus du carbone et de l'azote. La deuxième partie du lac recevait exclusivement des apports de ces deux derniers éléments. Les cyanobactéries, marqueurs de l'eutrophisation, se développent uniquement dans la zone recevant du phosphore.

Les conséquences de l'eutrophisation sont nombreuses et négatives. Le tourisme par le biais des interdictions de baignades est touché. Des restrictions d'usage de l'eau peuvent être décidées comme la suspension des permissions de pêche. Le traitement du plan d'eau demande en premier lieu l'arrêt total de la source polluante (réseau de collecte). La mise en place de systèmes d'aération doit éviter toute déstratification de l'eau. Les sédiments à défaut d'être extraits par curage peuvent être stabilisés par saupoudrage de $CaCO_3$ ou de $Ca(NO_3)_2$ pour limiter les phénomènes d'anaérobie.

La présence des cyanobactéries entraîne l'apparition de nuisances gustatives et olfactives dues à certaines molécules comme la géosmine et le méthylisobornéol. Des toxines telles que les microcystines et anatoxines sont également libérées par ces micro-organismes. Les process mis en œuvre pour la production d'eau potable doivent en tenir compte en introduisant une étape d'adsorption sur charbon actif en grain ou en poudre. La filtration membranaire (ultrafiltration) incorporant du charbon actif en poudre ou la nanofiltration sont parfaitement adaptées.

3.2. Physiologie du phosphore

Le phosphore est un des constituants principal du squelette humain sous forme de cristaux de phosphate de calcium. Il intervient également dans le métabolisme cellulaire énergétique comme brique essentielle des molécules à haut potentiel énergétique comme l'ATP (adénosine triphosphate) et de coenzymes tel que le NADP.

Les besoins pour un adulte sont de l'ordre de 800 $mg.j^{-1}$ et sont corrélés à ceux en calcium. Le corps humain est constitué à environ 0,9 % de phosphore.

3.3. Législation

Dans le cadre des eaux douces utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, la limite de la concentration en phosphore, répertorié substance indésirable, est de 0,4 mg de $P_2O_5.L^{-1}$ pour les niveaux A1 et A2 et de 0,7 mg pour A3.

Dans le domaine des eaux résiduaires urbaines conformément à l'arrêté du 22/06/2007, un objectif en terme de concentration (mesure du phosphore total exprimé en mg de $P.L^{-1}$) ou de rendement peut être exigé en fonction de la charge organique reçue par l'usine de dépollution si le rejet se déroule en zone sensible au phosphore. En moyenne annuelle, la norme de rejet est de 2 et 1 $mg.L^{-1}$ (niveau PT1 et PT2) respectivement pour des charges de 600 à 6000 kg $DBO_5.j^{-1}$ et au delà. Le rendement requis est de 80 %.

EXERCICES

5.1

➪ Calculer la masse de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 MM = 136 g) à peser pour préparer 100 mL de solution à 1 $g.L^{-1}$ de phosphore (MM = 31g).

Cette solution est diluée au 1/50 afin d'obtenir la solution fille.

➪ Calculer la masse en µg de phosphore contenue dans chacun des tubes sachant que l'on a utilisé des volumes de 1, 2 ,3 ,4 et 5 mL de la solution fille.

Masse de KH_2PO_4

On a le rapport massique $\frac{KH_2PO_4}{P} = \frac{136}{31} = 4{,}38$ ⇒ 4,38 g de KH_2PO_4 pour préparer un litre de solution à 1 $g.L^{-1}$ de P donc pour 100 mL, il faut 0,438 mg de KH_2PO_4.

Calcul des étalons

Dilution au 1/50 ⇒ concentration solution fille = 20 mg $P.L^{-1}$ soit 0,02 mg $P.mL^{-1}$
Ce qui donne pour les volumes respectifs des étalons :

Tubes	1	2	3	4	5
Volume en mL	1	2	3	4	5
Quantité P en µg	20	40	60	80	100
Quantité P en mg	0,2	0,4	0,6	0,8	1

5.2

➪ Préparer une solution de concentration égale à 10 $mg.L^{-1}$ de P à partir de Na_2HPO_4 (MM = 142 g).

➪ Dresser le tableau d'étalonnage avec 6 étalons de 0 à 10 mg de P par litre et de volume total 10 mL.

Les absorbances des étalons sont de : 0 / 0,15 / 0,31 / 0,45 / 0,6 / 0,81. Les dosages d'un échantillon de 10 mL d'eau et du blanc donnent respectivement une valeur d'absorbance de 0,52 et nulle.

➪ Calculer la concentration en phosphore de cette eau en mg de P et de $PO_4^{3-}.L^{-1}$

Masse de KH_2PO_4

On a le rapport massique $\frac{Na_2HPO_4}{P} = \frac{142}{31} = 4{,}58$ ⇒ 4,58 g de Na_2HPO_4 pour préparer un litre de solution à 1 $g.L^{-1}$ de P donc 45,8 mg pour une solution à 10 $mg.L^{-1}$ de P.

Tableau d'étalonnage

1 mL de solution ≡ 10 µg de P dans un volume de 10 mL donc 10 µg/10 mL ce qui correspond à une concentration de 1 $mg.L^{-1}$ en P.

Le tableau d'étalonnage s'établira avec une fourchette de concentration en P de 0 à 10 $mg.L^{-1}$ soit 0/2/4/6/8/10 $mg.L^{-1}$.

	0	1	2	3	4	5
Volume solution	0	2	4	6	8	10
Volume eau	10	8	6	4	2	0
[P] en mg.L^{-1}	0	2	4	6	8	10
A	0	0,15	0,31	0,45	0,6	0,75

Calcul de la concentration de l'échantillon

1ère solution : Par le calcul de la pente

➔ pente = $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta A}{\Delta C} = \frac{(0{,}75 - 0{,}15)}{\frac{1}{31}(10-2).10^{-3}} = \frac{0{,}6}{0{,}258.10^{-3}} = 2325 = \varepsilon$ en mol^{-1}.L.cm^{-1}

(Attention de mettre [P] en mol.L^{-1})

➔ $A = \varepsilon Cl$ ➔ $C = \frac{A - A_0}{\varepsilon} = \frac{0{,}52}{2325} = 2{,}2.10^{-4}$ mol.L^{-1} ⇒ [P] = 6,93 mg.L^{-1} ≡ 20,9 mg.L^{-1} en PO_4^{3-}

2ème solution : Par rapport à un étalon

➔ On choisit l'étalon dont l'absorbance est la plus proche de celle de l'essai soit l'étalon 3, on a donc :

$$C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} = \frac{0{,}52}{0{,}45} 6 = 6{,}9 \text{ mg.L}^{-1} \text{ en P}$$

3ème solution : Par rapport à la droite d'étalonnage

➔ Il s'agit de la solution graphique. On trouve également 6,9 mg.L^{-1}.

5.3 Le tableau d'étalonnage et la formule de calcul de la concentration des échantillons (norme EN 1189) sont donnés aux points 2.2 et 2.3.4 de ce présent chapitre.

⇨ Calculer la quantité et la concentration des différents étalons en µg et en mg.L^{-1} de P.

⇨ Démontrer la formule de calcul.

Tableau d'étalonnage

La solution mère de concentration 50 mg.L^{-1} en P est diluée au 1/25ème. On obtient une solution fille de concentration 2 mg.L^{-1}.

En conséquence, 1 mL de cette solution représente une quantité de 2 µg de P. Cette quantité est répartie dans un volume de 40 mL soit 2 µg /40 mL ce qui correspond à une concentration de $\frac{2}{40}1000 = 50$ µg.L^{-1} ≡ 0,05 mg.L^{-1}.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quantité P en µg	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
[P] en mg.L^{-1}	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

Formule de calcul

On a $A = \varepsilon Cl \Rightarrow \Delta A = \varepsilon l \Delta C$ avec $\varepsilon l = f$ = pente donc $\Delta C = \frac{\Delta A}{f}$ avec le volume de prise d'essai ramené au volume max qui correspond au volume des étalons soit $\frac{V_{MAX}}{1000} \cdot \frac{1000}{V_S} = \frac{V_{MAX}}{V_S}$.

On a donc [P] en mg.L^{-1} = $\frac{(A - A_0)V_{MAX}}{f.V_S}$ ($\Delta A = A - A_0$)

5.4 Un échantillon d'eau brute d'une station d'épuration présente une concentration de 7,5 mg.L^{-1} en P-PO_4^{3-}. La législation impose un rendement d'élimination minimum de 80 %. Le débit d'eau brute est de 1500 m^3.j^{-1}. La concentration de la solution de chlorure ferrique est de 100 g.L^{-1}. Le taux de traitement est de 10 mg de solution de $FeCl_3$ par mg de PO_4^{3-}.

⇨ Donner le principe d'élimination physico-chimique du phosphore. Ecrire l'équation chimique mise en jeu.

⇨ Calculer le débit de la pompe doseuse de $FeCl_3$.

Elimination physico-chimique du phosphore

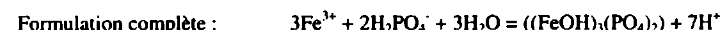
Le $FeCl_3$ est un coagulant qui permet de précipiter le phosphore selon les équations suivantes :

Formulation simplifiée :



$PO_4^{3-} + FeCl_3 = FePO_4 + 3Cl^-$

Formulation complète :



$3Fe^{3+} + 2H_2PO_4^- + 3H_2O = ((FeOH)_3(PO_4)_2) + 7H^+$

Débit de la pompe de $FeCl_3$

Flux horaire eau brute en $PO_4^{3-} = Q_{EB}.[PO_4^{3-}]_{EB} = \frac{1500}{24}\frac{7{,}5}{31}95 = 1436{,}5$ g.h^{-1}

Or, on peut calculer sur le rendement minimum soit 80 %, soit 0,8.1436,5 = 1150 g.h^{-1} de PO_4^{3-}

Avec $Q_{pompeFeCl_3} = \frac{\text{Flux } FeCl_3}{[FeCl_3]} = \frac{\text{Flux } PO_4^{3-}.\text{Taux traitement } FeCl_3}{[FeCl_3]} = \frac{1150.10}{100} = 115$ L.h^{-1}

5.5 Une solution étalon est préparée à partir de 0,192 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 MM = 136 g) dissous dans 100 mL. On dilue au 1/10 cette solution. Le témoin est obtenu avec un mélange de 5 mL d'eau et 5 mL de réactif de Misson. Quatre tubes étalons contiennent respectivement 1, 2, 3 et 4 mL de solution fille. Le dosage de l'échantillon est réalisé avec une prise d'essai de 5 mL diluée au 1/50.

⇨ Calculer la concentration de la solution étalon en phosphore en mmol.L^{-1}.

⇨ Calculer la quantité n de matière de phosphore dans chacun des tubes étalons et dresser le tableau d'étalonnage.

⇨ Etablir une expression littérale permettant le calcul de la concentration en phosphore de l'échantillon exprimée en mmol.L^{-1}.

Calcul concentration solution P

On a 0,192 g dans 100 mL, soit $\frac{0{,}192}{136}.10 = 0{,}0141$ mol.L^{-1} soit après dilution ⇒ 1,41 mmol.L^{-1}

Qui correspond à 0,0437 g.L^{-1} qui équivaut à 0,0437 mg.mL^{-1} ≡ 43,7 µg de P.mL^{-1} (1,41 µmol.mL^{-1})

Tableau d'étalonnage

	0	1	2	3	4
Volume solution en mL	0	1	2	3	4
Volume eau en mL	5	4	3	2	1
n = quantité P en µg	0	43,7	87,4	131,1	174,8
Quantité P en µmoles	0	1,41	2,82	4,23	5,64

Expression littérale

Quantité n de phosphore en µg dans 5 mL soit : $\frac{n.10^{-3}}{31}$ en mmol (1) (10^{-3} pour passer de µg en mg)

(1) $\Rightarrow \frac{n.10^{-3}}{31}\frac{10^3}{5}$ en $mmol.L^{-1}$ (5 pour ramener à 1 mL et 10^3 pour passer de mL en L)

(1) $\Rightarrow \frac{n.10^{-3}}{31}\frac{10^3}{5}.50$ (50 pour tenir compte de la dilution essai) = $\frac{10n}{31}$ en $mmol.L^{-1}$

5.6 Une gamme d'étalonnage de phosphore est préparée avec une solution à 1 mg $P.L^{-1}$ et est constituée de 5 tubes de raison 0,25 $mg.L^{-1}$ et de volume total 20 mL (blanc compris). Les absorbances des étalons sont respectivement de 0/0,21/0,45/0,64/0,85. Le dosage d'un échantillon d'eau donne les résultats suivants :

PO_4^{3-} = 0,22	Polyphosphates = 0,4	Phosphore total = 0,83

⇨ Donner le tableau d'étalonnage.

⇨ Calculer les concentrations en PO_4^{3-} et P des différentes formes de phosphore de l'échantillon d'eau .

Tableau d'étalonnage

Solution à 1 mg $P.L^{-1} \Rightarrow$ 1 $µg.mL^{-1}$ soit pour 1 mL versé dans 20 mL une concentration de 1 µg/20 mL ce qui correspond à une concentration de 0,05 $mg.L^{-1}$.

	0	1	2	3	4
Volume solution	0	5	10	15	20
Volume eau	20	15	10	5	0
[P] en $mg.L^{-1}$	0	0,25	0,5	0,75	1

La fourchette des étalons s'étend de 0 à 1 mg $P.L^{-1}$ de 0,25 en 0,25 $mg.L^{-1}$. Le premier étalon est donc constitué de 5 mL de solution (5.0,05 = 0,25).

Calcul des différentes formes de phosphore

Le dosage des polyphosphates prend en compte les PO_4^{3-} et les polyphosphates. Le phosphore total dose les PO_4^{3-}, les polyphosphates et le phosphore organique (§2.3.4)

• $PO_4^{3-} \Rightarrow C_{essai} = \frac{A_{essai}}{A_{étalon}} C_{étalon} = \frac{0,22}{0,21} 0,25 = 0,26$ $mg.L^{-1}$ en P = 0,8 $mg.L^{-1}$ en PO_4^{3-}

• Polyphosphates = $A_{poly} - A_{PO_4^{3-}} = 0,18 \Rightarrow \frac{0,18}{0,21} 0,25 = 0,21$ mg $P.L^{-1}$ = 0,65 $mg.L^{-1}$ en PO_4^{3-}

• $P_{ORGA} = A_{PT} - A_{POLY} = 0,44 \Rightarrow \frac{0,43}{0,45} 0,5 = 0,47$ mg $P.L^{-1}$ = 1,46 $mg.L^{-1}$ en PO_4^{3-}

5.7 L'élimination des ions phosphates (PO_4^{3-}) des eaux usées peut s'effectuer par une injection de chlorure ferrique ($FeCl_3$). Ce coagulant permet la précipitation des ions phosphates.

⇨ Donner le nombre d'oxydation du phosphore dans PO_4^{3-}.

⇨ Représenter sur une échelle pH les domaines de prédominance des 4 espèces acido-basiques phosphatées.

⇨ Justifier le fait que l'ajout d'une quantité d'ions Fe^{3+} permet l'élimination des différentes espèces phosphatées présentes dans une eau de pH 7,8.

Un échantillon d'eau de volume égal à 100 mL présente une concentration initiale en PO_4^{3-} de $5,2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Après précipitation avec du $FeCl_3$, cette teneur se réduit à $3,2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ correspondant à la valeur maximale en sortie de station d'épuration.

⇨ Ecrire la relation de conservation de la quantité des ions PO_4^{3-}. En déduire la quantité d'ions PO_4^{3-} qui doit précipiter pour respecter la législation en vigueur.

⇨ Donner l'expression du produit de solubilité K_S du phosphate de fer ($FePO_4$). En déduire la relation entre les quantités d'ions Fe^{3+} et PO_4^{3-} ayant précipité.

⇨ Montrer que la quantité de moles d'ions Fe^{3+} restant en solution est négligeable par rapport à la quantité d'ions Fe^{3+} ayant précipité.

⇨ Déduire de ce qui précède la quantité minimale d'ions Fe^{3+} à ajouter pour satisfaire à la norme.

En pratique, on ajoute une quantité de Fe^{3+} double de la quantité de phosphate initialement présent dans l'effluent à traiter. Un volume de 100 m^3 d'effluent, dont la teneur en phosphate est de 1,6 $mg.L^{-1}$, doivent être traités en 3 heures.

⇨ Calculer le débit de la pompe de $FeCl_3$.

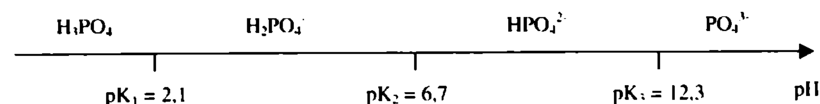
Données : - $pK_1(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1$ - $pK_2(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 6,7$
- $pK_3(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,3$ - $pK_S(FePO_4) = 21,9$
- MM $FeCl_3$ = 162,5 $g.mol^{-1}$ - Densité et pureté $FeCl_3$ = 1,4 et 42 %
- MM P = 31 $g.mol^{-1}$

Sujet Sciences physiques BTS Métiers de l'eau session 2008 (partiel)

Nombre d'oxydation de P dans l'ion phosphate

no(P) + 4 no(O) = -3 avec no(O) = -2 donc no(P) – 8 = -3 $\Rightarrow$ no(P) = +5

Domaine de prédominance



Elimination des différentes espèces phosphatées
A pH 7,8, l'espèce prédominante est HPO_4^{2-} (ion monohydrogénophosphate). Cet ion ainsi que le di-hydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) sont transformés en PO_4^{3-} qui sont précipités. Les équilibres chimiques entre les différentes espèces phosphatées sont déplacés.

Relation conservation quantité phosphate
On pose • quantité PO_4^{3-} initiale = $n(PO_4^{3-})_{ini}$ - quantité PO_4^{3-} après réaction = $n(PO_4^{3-})_{fin}$
- quantité PO_4^{3-} précipité = $n(PO_4^{3-})_{pré}$

Donc : $n(PO_4^{3-})_{ini} = n(PO_4^{3-})_{fin} + n(PO_4^{3-})_{pré}$ noté (1)

(1) ⇒ $n(PO_4^{3-})_{pré} = n(PO_4^{3-})_{ini} - n(PO_4^{3-})_{fin}$

En considérant les concentrations et le volume V de l'échantillon, on peut écrire :

(1) ⇒ $n(PO_4^{3-})_{pré} = V([PO_4^{3-}]_{ini} - [PO_4^{3-}]_{fin})$

(1) ⇒ $n(PO_4^{3-})_{pré} = 0,1(5,2 - 3,2)10^{-5} = 2.10^{-6}$ mol

Expression de $K_S(FePO_4)$
On a l'équation de précipitation : $Fe^{3+} + PO_4^{3-} = FePO_4$ noté (2)

Soit $K_S = [Fe^{3+}]_{fin}.[PO_4^{3-}]_{fin}$ donc $[Fe^{3+}]_{fin} = \dfrac{K_S}{[PO_4^{3-}]_{fin}} = \dfrac{10^{-21,9}}{3,2.10^{-5}} = 3,9.10^{-18}$ mol.L^{-1}

Soit $n(Fe^{3+})_{fin} = V[Fe^{3+}]_{fin} = 0,1.3,9.10^{-18} = 3,9.10^{-19}$ mol avec $n(PO_4^{3-})_{pré} = n(Fe^{3+})_{pré} = 2.10^{-6}$ mol

Un rapport de 10^{13} existe entre les deux valeurs. En conséquence, la quantité d'ions ferrique en fin de réaction est négligeable par rapport à celle ayant précipité.

Quantité minimale de Fe^{3+} pour respecter la norme
La valeur maximale de rejet dans le cas présent est de 1 mg.L^{-1} soit $3,2.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
D'après l'équation (2), on peut écrire $n(Fe^{3+})_{ajouté} = n(Fe^{3+})_{pré} = 2.10^{-6}$ mol

Débit de pompe de $FeCl_3$
⇒ Solution n°1

Caractéristiques $FeCl_3$: $[FeCl_3] = \dfrac{\text{Densité x pureté}}{\text{MMFeCl}_3} = \dfrac{1400 \times 0,42}{162,5} = 3,62$ mol.L^{-1}

Avec Débit $FeCl_3 = \dfrac{\text{Taux } Fe^{3+} \times [PO_4^{3-}] \times Q_{EB}}{[FeCl_3]} = \dfrac{2 \times 5,2.10^{-2} \times 33,33}{3,62} = 0,957$ L.h^{-1} = 0,96 L.h^{-1}

- Taux traitement Fe^{3+} = 2 concentration en PO_4^{3-} - $[PO_4^{3-}] = 5,2.10^{-5}$ mol.L^{-1} = $5,2.10^{-2}$ mol.m^{-3}
- Q_{EB} = 100 m^3 en trois heures soit 33,33 m^3.h^{-1} - $[FeCl_3]$ = 3.62 mol.L^{-1}

⇒ Solution n°2
1,6 mg de phosphore par litre équivalent à $5,2.10^{-5}$ mol.L^{-1} de phosphate soit 5,2 mol pour le volume d'eau à traiter soit 100 m^3.
La dose de $FeCl_3$ est égale à 2 quantité de phosphate soit 10,4 mol.

Les caractéristiques du $FeCl_3$ sont : $[FeCl_3] = \dfrac{\text{Densité x pureté}}{\text{MMFeCl}_3} = \dfrac{1400 \times 0,42}{162,5} = 3,62$ mol.L^{-1}

Pour ajouter 10,4 mol de $FeCl_3$, il faut un volume de $\dfrac{10,4}{3,62} = 2,87$ L pour un volume d'eau à traiter de 100 m^3 en trois heures.

Le débit de la pompe doseuse de $FeCl_3$ est donc de $\dfrac{2,87}{3} = 0,96$ L.h^{-1}

Chapitre VI

ELEMENT SOUFRE

Ce chapitre s'attarde à étudier les formes les plus importantes dans le domaine des eaux à visée de consommation humaine et usées, en l'occurrence l'ion sulfate et l'hydrogène sulfuré.

1. GENERALITES

1.1. Formes chimiques

L'élément soufre se décline selon de nombreux composés chimiques qui existent sous les formes solubles et gazeuses. Une autre classification peut se baser selon leur nature, à savoir minérale ou organique.

Nom	Formule	Nature	Forme
Cystéine	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	Organique	Soluble
Hydrogène sulfuré	H_2S	Minérale	Gazeuse
Méthionine	$CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	Organique	Soluble
Soufre	S	Minérale	Solide
Sulfate	SO_4^{2-}	Minérale	Soluble
Sulfite	SO_3^{2-}	Minérale	Soluble
Sulfure	S^{2-}	Minérale	Soluble
Thiosulfate	$S\text{-}SO_3^{2-}$	Minérale	Soluble

***Tableau 1** : Classification des principales formes de l'élément soufre*

Les nombres d'oxydation des différentes molécules sont répertoriés ci-dessous :

Formes	H_2S ; HS^- ; S^{2-}	S	SO_3^{2-}	H_2SO_4 ; HSO_4^- ; SO_4^{2-}
Nombre d'oxydation	- II	0	+ IV	+ VI

***Tableau 2** : Nombre d'oxydation et formes azotées associées.*

Les couples et les potentiels standards sont listés ci-dessous selon le sens croissant.

Couple	Equation	Valeur E^{0*}
S/HS^-	$S + H^+ + 2e^- = HS^-$	- 0,04 V
S/H_2S	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	+ 0,142 V
SO_4^{2-}/S^{2-}	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	+ 0,152 V
SO_4^{2-}/HS^-	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 7e^- = HS^- + 4H_2O$	+ 0,256 V
HSO_4^-/S	$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+ 0,34 V
SO_4^{2-}/S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+ 0,35 V

** : Valeurs d'E^0 avec concentration totale des espèces dissoutes égale à 0,1 mol.L^{-1}*

***Tableau 3** : Couples de l'élément soufre et valeurs E^0 associées*

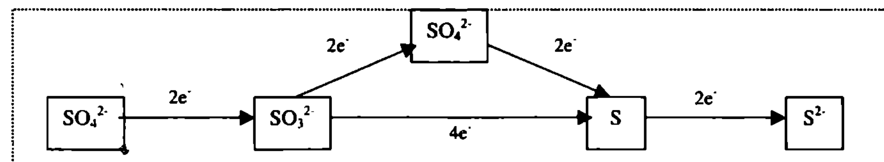


Figure 1 : Echelle rédox de l'élément soufre

1.2. Origine

L'ion sulfate est naturellement lié aux cations Ca^{2+}, K^+ et Na^+ pour donner les sels correspondants. La teneur en SO_4^{2-} est variable selon les terrains rencontrés dans la fourchette de 30 à 300 mg.L^{-1} en particulier dans des zones présentant du gypse (sulfate de calcium hydraté soit $CaSO_4,2H_2O$). C'est le cas des bassins sédimentaires où la concentration en sulfate est tellement élevée que les eaux deviennent séléniteuses et donc dures.

Dans le domaine industriel, les tanneries avec leur procédé au soufre, les papeteries par l'utilisation de sulfite disodique (Na_2SO_3), les usines textiles et de traitement de surface par l'emploi d'H_2SO_4 et les fabriques d'engrais rejetent des ions sulfates.

En agriculture, certains amendements tels que K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ et $MgSO_4$ sont massivement utilisés. Du fait de la charge négative des complexes argilo-humiques des sols, l' anion sulfate peut enrichir les nappes souterraines. Dans la viticulture, l'emploi de la "bouillie bordelaise", fongicide et algicide puissant, est encore très répandue car elle est compatible avec le caractère biologique de la culture. Sa composition fait appel à des sels de sulfate de cuivre associés à de la chaux éteinte et à un surfactant qui peut être un savon afin de permettre la bonne tenue du produit sur les feuilles. Il est à noter que le sulfate de zinc est utilisé comme antimousse et contre les lichens.

La réduction de l'ion sulfate en sulfure est réalisée par les bactéries sulfato-réductrices. Dans certaines conditions de pH, on obtient successivement HS^- et H_2S ou hydrogène sulfuré. Les conditions d'obtention sont l'absence de dioxygène dissous, un rédox inférieur à -100 mV et des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 9,5.

2. CYCLE DU SOUFRE

Les différentes formes de l'élément soufre se répartissent dans des réservoirs distincts. En effet, le soufre oxydé, soient les ions sulfate et sulfite, est principalement présent dans l'hydrosphère et la lithosphère. Le soufre réduit, sous forme d'acides aminés (cystéine ; méthionine) et donc de protéines, constitue les biomolécules de la biosphère dans laquelle le soufre constitue 1 à 2 % de sa masse.

Le cycle du soufre peut être représenté comme une série de réductions/oxydations en milieu aérobie ou anaérobie dont les formes sont partie prenante de réactions dissimilatrices ou assimilatrices. On entend par le terme dissimilateur l'utilisation d'un substrat comme accepteur d'électrons en vue d'une production d'énergie. L'exemple type est la respiration sulfate qui caractérise le *Désulfovibrio*. La réaction mise en jeu est $SO_4^{2-} + 10H^+ = H_2S + 4H_2O$ qui permet de dégager de l'énergie via une chaîne d'oxydations cellulaires. L'assimilation est la transformation d'un élément qui conduit à son incorporation dans des biomolécules. Il faut noter que l'intégration du soufre dans les molécules organiques (cystéine par exemple) demande plusieurs étapes coûteuses en énergie et complexes. Le lecteur pourra utilement se référer à des ouvrages de biochimie traitant le sujet car il dépasse le cadre de cet ouvrage.

Nom bactérie	Type énergétique
Desulfovibrio	Sulfatoréductrices anaérobies
Thiobacillus	Sulfooxydantes aérobies
Chlorobium ; Rhodobacter	Photosynthétiques anaérobies

***Tableau 4** : Principales bactéries mises en jeu dans le cycle du soufre*

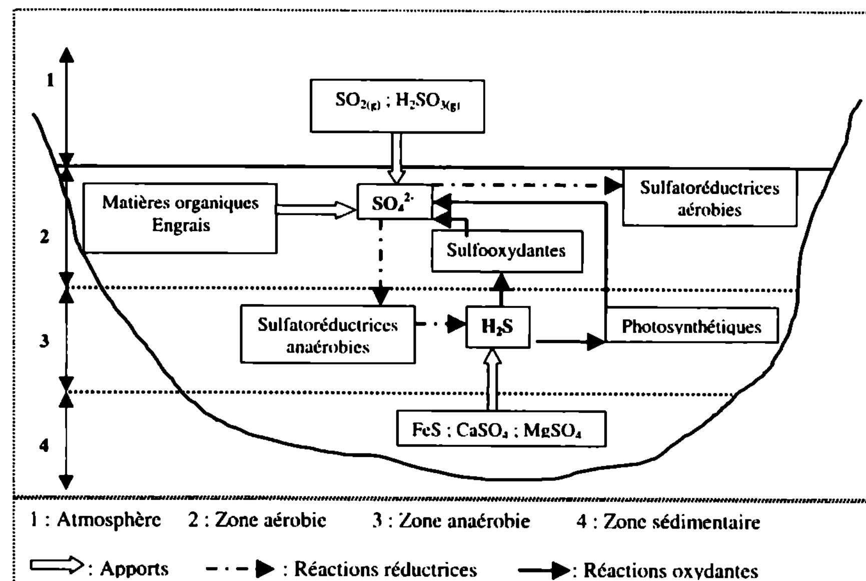


***Figure 2** : Cycle simplifié du soufre*

3. DIAGRAMME POTENTIEL DU SOUFRE

Les différentes formes de l'élément soufre retenues pour l'établissement du diagramme de Pourbaix sont H_2S ; HS^- ; S^{2-} ; S ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} dans l'ordre croissant de leur nombre d'oxydation. La concentration totale des espèces dissoutes est de 0,1 mol.L^{-1}. Les autres données sont répertoriées dans le tableau 5.

Valeurs E^0		Valeurs pK		
$(HSO_4^-/S) = 0{,}34$	$(S/H_2S) = 0{,}142$	$(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1{,}9$	$(H_2S/HS^-) = 7$	$(HS^-/S^{2-}) = 13$

***Tableau 5** : Données sur les couples retenus pour le diagramme potentiel-pH du soufre*

3.1. Couple (HSO_4^-/S)

L'équation de la réaction chimique est : $HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$

Avec $E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}06}{6}\log\frac{[HSO_4^-][H^+]^7}{[S]} = E_1^0 + \frac{0{,}06}{6}\log[HSO_4^-] - \frac{(0{,}06.7)}{6}pH$

Donc $E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}06}{6}\log(0{,}1) - 0{,}07pH = 0{,}33 - 0{,}07pH$

En même temps, il faut considérer le couple (HSO_4^-/SO_4^{2-}) avec pK = 1,9.

En conséquence, dans la fourchette de pH (0 ; 1,9), on calcule avec E_1 les valeurs de potentiel rédox correspondantes, soient : - si pH = 0 ⇒ E = 0,33 V - si pH = 1,9 ⇒ E = 0,2 V.

L'équation entre les domaines HSO_4^-/S est donnée par E_1 de pH = 0 à 1,9 et les espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} sont séparées par une verticale d'abscisse 1,9.

3.2. Couple (SO_4^{2-}/S)

On a : $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O \quad \Rightarrow \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{6}\log[SO_4^{2-}][H^+]^8$

Donc : $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{6}\log(0,1) - \frac{8.0,06}{6}pH = E_2^0 - 0,01 - 0,08pH$

La détermination d'E_2^0 est possible en tenant compte de l'égalité des expressions E_1 et E_2 pour une valeur de pH égale à 1,9, soit :

$E_1 = 0,197$ V avec $E_2 = E_1 \Rightarrow E_2 = E_2^0 - 0,01 - 0,08pH = 0,197$ V

Donc $E_2^0 = 0,198 + 0,08pH = 0,198 + 0,08(1,9) = 0,35$ V

Donc $E_2 = 0,35 - 0,01 - 0,08pH = 0,34 - 0,08pH$

Cette équation est valable jusqu'à la valeur de pH de 7,8 où le soufre sous la forme solide S subit une dismutation qui ne sera pas traitée dans cet ouvrage.

3.3. Couple (S/H_2S)

- Première partie

Il faut considérer le pK du couple (H_2S/HS^-), soit une valeur de 7. La fourchette de pH à considérer est de 0 à 7.

On a : $S + 2H^+ + 2e^- = H_2S \quad \Rightarrow \quad E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[S][H^+]^2}{[H_2S]}$ avec $E_3^0 = 0,142$

Donc : $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{1}{0,1} - 0,06pH \quad \Rightarrow E_3 = 0,172 - 0,06pH$

- Deuxième partie

L'écart de pH va de 7 à 7,8 (dismutation).

On a : $S + H^+ + 2e^- = HS^- \Rightarrow E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[S][H^+]}{[HS^-]} = E_4^0 + 0,03 - 0,03pH$

La détermination d'E_4^0 est possible en tenant compte de l'égalité des expressions E_3 et E_4 pour une valeur de pH égale à 7, soit :

On a $E_3 = -0,248$ V ce qui donne $E_4 = E_4^0 + 0,03 - 0,03$ pH = - 0,248 à pH 7

Donc $E_4^0 = -0,278 + 0,03$ pH = - 0,278 + (0,03.7) = - 0,068 V

En conséquence, on a $E_4 = -0,068 + 0,03 - 0,03$ pH = - 0,038 - 0,03 pH

A partir de la valeur de pH égale à 7,8, la forme S n'existe plus et seul persiste l'ion SO_4^{2-}.

3.4. Couple (SO_4^{2-}/HS^-)

On a : $SO_4^{2-} + 8H^+ + 7e^- = HS^- + 4H_2O \quad \Rightarrow E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{7}\log\frac{[SO_4^{2-}][H^+]^8}{[HS^-]}$

Donc, on a : $E_5 = E_5^0 - 0,068$ pH

A pH = 7,8, on calcule $E_4 \quad \Rightarrow E_4 = -0,038 - 0,03$ pH = - 0,272 V

On pose l'égalité $E_5 = E_4$ pour pH = 7,8

Donc, $E_5 = E_5^0 - 0,068$ pH = - 0,272 ⇒ $E_5^0 = -0,272 + 0,068$ pH = 0,258 V

En conséquence, $E_5 = 0,258 - 0,068$ pH pour les valeurs de pH comprises entre 7,8 et 13.

3.5. Couple (SO_4^{2-}/HS^-)

L'équation s'écrit $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O \quad \Rightarrow E_6 = E_6^0 + \frac{0,06}{8}\log\frac{[SO_4^{2-}][H^+]^8}{[S^{2-}]}$

Ce qui donne $E_6 = E_6^0 - 0,06$ pH

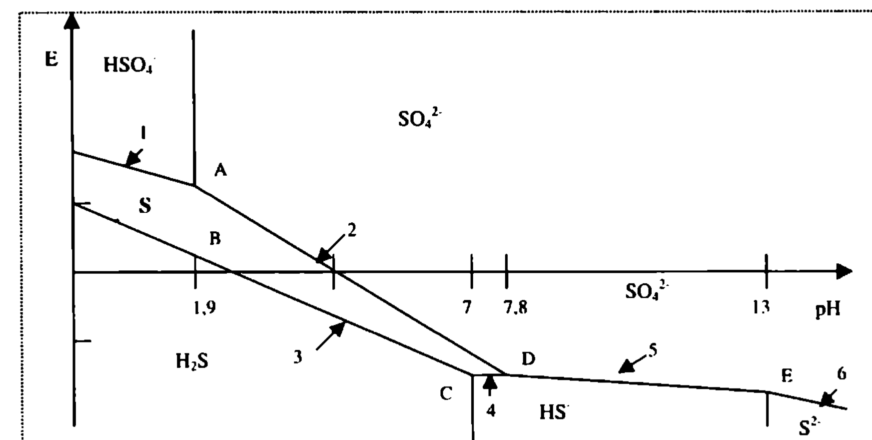
A pH = 13, on calcule $E_5 \quad \Rightarrow E_5 = 0,258 - 0,068$ pH = - 0,626 V

On pose l'égalité $E_6 = E_5$ pour pH = 13

Donc, $E_6 = E_6^0 - 0,06$ pH = - 0,626 ⇒ $E_6^0 = -0,626 + 0,06$ pH = 0,154 V

En conséquence, $E_6 = 0,154 - 0,06$ pH pour les valeurs de pH comprises entre 13 et 14.

La figure 3 est une représentation simplifiée du diagramme potentiel-pH de l'élément soufre. L'attention du lecteur est attirée sur le fait que les échelles ne sont pas respectées et que le schéma n'en donne qu'une allure générale.



1 : $E_1 = 0,33 - 0,07pH$ 2 : $E_2 = 0,34 - 0,08pH$ 3 : $E_3 = 0,172 - 0,06pH$

4 : $E_4 = -0,038 - 0,03pH$ 5 : $E_5 = 0,258 - 0,068pH$ 6 : $E_6 = 0,154 - 0,06pH$

Point	A	B	C	D	E
pH	1,9	1,9	7	7,8	13
E en mV	0,2	0,058	- 0,248	- 0,284	- 0,63

Figure 3 : Schématisation du diagramme potentiel-pH de l'élément soufre

4. IMPORTANCE DE L'ELEMENT SOUFRE

4.1. Nuisances et tolérance

Une eau présentant une forte teneur en ions sulfate peut entraîner des troubles diarrhéiques chez l'enfant.
Chez l'adulte, les effets laxatifs se manifestent au delà d'une concentration de 1 $g.L^{-1}$. Il faut également noter le goût amer de l'eau consommée. Les arrêtés de 2007 indiquent un maximum de 250 $mg.L^{-1}$ dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Une ressource dont la concentration en sulfate est supérieure à 480 $mg.L^{-1}$ est impropre à son utilisation agricole. En l'occurrence, en irrigation, des teneurs excessives peuvent provoquer une précipitation de sulfate de calcium (gypse). A partir d'une teneur de 800 $mg.L^{-1}$, le jeune bétail (veau) peut présenter des perturbations au niveau du métabolisme des oligo-éléments et causer une carence en zinc, cuivre et fer ce qui cause un ralentissement de la croissance ainsi qu'une modération des réponses immunitaires. Au delà du gramme par litre, les ruminants peuvent présenter des nécroses du cortex.

Une teneur minimale de 0,5 $mg.L^{-1}$ en SO_4^{2-} est requise pour assurer une croissance normale des algues. Les salmonidés sont perturbés à partir de 100 $mg.L^{-1}$.

L'hydrogène sulfuré H_2S est particulièrement toxique et même mortel. Les VME et VLE sont répertoriées dans le tableau 5.

VME Valeurs moyennes d'exposition	Concentrations auxquelles est exposé un travailleur pendant 8 h par jour et 5 jours par semaine.	5 ppm soit 7 $mg.m^{-3}$
VLE Valeurs limites d'exposition	Concentrations maximales auxquelles est exposé un travailleur pendant 15 minutes.	10 ppm soit 14 $mg.m^{-3}$*

* : Equivalence 1 ppm = 1,4 $mg.m^{-3}$

***Tableau 6** : Limites d'exposition à l'hydrogène sulfuré*

Le danger est réel à partir de 10 ppm, les troubles physiologiques (troubles respiratoires, céphalées, vertiges, œdème pulmonaire) présents à partir de 70 ppm et la perte de connaissance apparaît pour des valeurs de 600 ppm et la mort à 1400 $mg.m^{-3}$. La perception olfactive (0,02 à 0.1 ppm) est efficace aux valeurs concentrations d'H_2S mais elle s'estompe jusqu'à disparaître au fur et à mesure de son augmentation par paralysie des centre nerveux olfactifs : c'est le phénomène de sidération olfactive qui a lieu à des teneurs de 150 ppm. Les effets sont identiques à ceux observés aux cyanures (CN^-). La molécule H_2S agit au niveau de la respiration cellulaire comme inhibiteur de la cytochrome c-oxydase.
En conséquence, l'hydrogène sulfuré est extrêmement toxique pour les tissus cérébral et cardiaque qui sont très sensibles au phénomène biochimique énoncé précédemment.

H_2S a également des incidences sur les traitements biologiques des eaux usées en causant une augmentation de la consommation de dioxygène, une perturbation irréversible des sondes rédox à base de platine et une modification de la population bactérienne (apparition de *Thiotrix*). Il est aussi la cause de corrosion importante du béton (regards, canalisations) et des métaux (matériels métalliques, armoires électriques...). La molécule H_2S est à l'origine des principales nuisances olfactives des usines de dépollution. Les prétraitements, le bâtiment de traitement et de stockage des boues biologiques sont les localisations les plus importantes dans la genèse des mauvaises odeurs.

4.2. Rôles physiologiques de l'ion sulfate

L'ion sulfate a un rôle important dans le contrôle hormonal et dans l'élimination des déchets toxiques. En effet, les composés phénoliques sont conjugués avec SO_4^{2-} et sont excrétés dans l'urine sous forme d'esters-sulfates : il s'agit de la sulfoconjugaison qui caractérise les fonctions antitoxiques et protectrice du foie. Ce processus permet l'élimination des phénols de type oestrone, acide salicylique et des acides aminés aromatiques tel que le tryptophane qui est dégradé au niveau hépatique en indole puis en indoxyl combiné ensuite avec un sulfate. Ce composé est éliminé au niveau urinaire sous la forme de sel de potassium d'indoxylsulfate.

Dans l'urine, l'excrétion de 0,5 à 3 $g.L^{-1}$ de l'élément soufre se déroule sous 3 formes :

- Sulfate inorganique : il s'agit de sulfate éliminé avec une quantité équivalente de cations tels que Na^+, K^+ et NH_4^+ parallèlement à la sortie d'urée.
- Soufre neutre : l'acide aminé cystine en est l'exemple type
- Esters-sulfates : de formule $R\text{-}O\text{-}SO_3H$ avec le radical R de nature aromatique

Il est à noter que la famille des sulfonylurées sont des médicaments hypoglycémiants qui permettent la libération de l'insuline et font partie du traitement des diabétiques modérés.

5. ELIMINATION

5.1. Elimination du sulfate

En cas de forte concentration de l'ion considéré, il peut être nécessaire de la moduler. Les alternances sont peu nombreuses. En effet, aucun traitement classique de clarification ou d'adsorption ne peut en diminuer la teneur. Seuls les procédés suivants sont efficaces :

- Mélange par interconnexion
- Changement de ressource
- Osmose inverse
- Distillation
- Echange ionique

Chez le particulier, en cas d'eaux dures et sulfatées (sulfato-calciques), il est conseillé d'effectuer l'élimination des ions calcium et magnésium par une résine cationique, puis les ions SO_4^{2-} par une résine anionique. Il est à noter que les résines dénitratantes permettent d'obtenir une efficacité proche de 100%. Le process de régénération des deux catégories de résines fait appel au chlorure de sodium.

5.2. Elimination d'H_2S

La problématique est la limitation des émissions odorantes au niveau des postes de relevage et le station d'épuration en considérant des mesures préventives ou curatives.

	Poste de relevage	Station d'épuration
Mesures préventives	- Dimensionnement du réseau - Maintenir rédox > -100 mV	- Eviter turbulences effluent - Limiter temps de séjour dans ouvrages (décanteur, épaississeur) - Déshydratation adaptée
Mesures curatives	- Précipitation S^{2-} par $FeSO_4$ ou $FeCl_3$ - Traitement air par extraction	- Adsorption sur CAG - Biodésodorisation - Oxydation thermique - Masquage (terpènes) - Adsorption gaz-liquide : traitement chimique

***Tableau 7** : Techniques d'élimination d'H_2S*

6. DOSAGE DU SULFATE
6.1. Domaine d'application

La méthode est applicable à des eaux parfaitement limpides et non colorées pour des teneurs de 5 à 40 mg.L^{-1} en SO_4^{2-}. Pour des concentrations supérieures, une dilution est à prévoir.

6.2. Principe du dosage

La réaction consiste en la précipitation des ions sulfate en présence de $BaCl_2$ en milieu acide (HCl) en sulfate de baryum qui est stabilisé par une solution de polyvinylpyrrolidone. La mesure est en fait néphélométrique à 650 nm.

6.3. Réactifs

Solution acide	Solution HCl à 10%
Agent stabilisant	Solution polyvinylpyrrolidone à 25 % (m/m) ou dérivé polyéthoxylé du monolaurate de sorbitol
Solution $BaCl_2$ à 10 %	10 g de $BaCl_2.2H_2O$ dans 100 mL stabilisé additionné de 5 mL de la solution de polyvinylpyrrolidone
Solution mère étalon	Solution SO_4^{2-} à 150 mg.L^{-1} (0,2219 g de Na_2SO_4 anhydre dans 1 litre d'eau distillée)

6.4. Mode opératoire
6.4.1. Etalonnage

En utilisant des fioles de 50 mL, la gamme d'étalonnage doit suivre le protocole suivant :

Fiole	0	1	2	3	4	5	6
Solution étalon	0	1	3	5	7	9	10
Eau	50	49	47	45	43	41	40
HCl	1 mL partout						
Solution $BaCl_2$	5 mL partout						
$[SO_4^{2-}]$ en µg	0	150	450	750	1050	1350	1500
$[SO_4^{2-}]$ en mg.L^{-1}	0	3	9	15	21	27	30

Agiter 2 à 3 fois. Repos 15 à 20 minutes. Agiter de nouveau puis mesure à 650 nm

6.4.2. Echantillon

Les échantillons doivent être analysés le plus tôt possible après prélèvement. En cas de présence de matières en suspension, une centrifugation ou une filtration doit être mise en œuvre. Dans une fiole de 50 mL introduire : 50 mL d'eau à doser, puis 1 mL HCl et 5 mL de stabilisant. Puis traiter l'échantillon comme les étalons.

6.5. Expression des résultats

Déduire de la valeur lue lors de la mesure à partir de la courbe d'étalonnage, la concentration en ions sulfates de la prise d'essai, après avoir retranché la valeur lue pour le témoin.
Exprimer la concentration en ions sulfates dans l'échantillon en mg par litre en tenant compte de toute dilution éventuelle lors de la mesure.

Partie D : Analyses spécifiques

Chapitre I

AUTRES ANALYSES DES EAUX USEES

1. PARAMETRES GLOBAUX
1.1. Généralités

La pollution carbonée se quantifie par 3 grandeurs : les MES, la DCO et la DBO_5.
La demande chimique en oxygène, notée DCO, représente la quantité d'O_2 consommée par toutes les matières réductrices. L'élément oxygène est fourni par un oxydant très puissant (dichromate de potassium) en condition acide et à ébullition pendant 2 heures. La quasi totalité des matières sont oxydées. La demande biochimique en oxygène ou DBO_5 est la quantité de cet élément consommé par les micro-organismes pour assurer la dégradation des matières biodégradables en 5 jours, à 20 °C et à l'obscurité. L'unité de la DCO et de la DBO_5 est le mg O_2.L^{-1}. La quantité de matières organiques et minérales en suspension dans l'eau est mesurée par les MES (matières en suspension). Elles caractérisent la pollution particulaire.

La pollution azotée se caractérise par des formes réduites (NH_4^+, $N_{organique}$) et oxydées (NO_3^-,NO_2^-). L'azote Kjeldahl, noté NKT ou NK, est égal à la somme des concentrations des ions ammonium et de l'azote organique et s'exprime en mg N.L^{-1}. L'azote global (NGL) représente la totalité de ces éléments exprimée en mg N.L^{-1}.

Le phosphore existe sous forme d'orthophosphates PO_4^{3-}, de polyphosphates et de phosphore organique. Le paramètre P_t est la somme de tous ces composés. En sortie de station d'épuration, le phosphore est à 90% sous forme d'orthophosphates.

Dans le cas des eaux résiduaires urbaines, les exigences épuratoires ne s'appliquent qu'aux seuls paramètres mesurant la pollution carbonée, azotée et phosphorée. Mais on mesure d'autres formes de pollution. Les matières inhibitrices (MI), caractérisant une toxicité directe, sont quantifiées sur des daphnies. Un litre d'effluent représente N Equitox s'il faut le diluer N fois pour provoquer l'immobilisation en 24 heures de 50 % de la population initiale. Les hydrocarbures et les ions cyanures font partie des matières inhibitrices. Les métaux lourds (Hg^{2+}, Ni, Pb^{2+}, Cr^{3+}, As, Cd, Se) sont pris en compte par le paramètre METOX et les composés organochlorés par AOX ou TOX. Ces deux types de polluants sont responsables d'une toxicité indirecte et par accumulation dans les tissus graisseux. Leur bioaccumulation a fait interdire certains pesticides organochlorés tel que le DDT depuis de nombreuses années mais ce type de composés sont présents dans le sang des mammifères y compris le nôtre.

1.2. Composition - Répartition

Un effluent urbain présente de fortes teneurs en matières organiques biodégradables, des sels minéraux et des germes fécaux. La quantité de pollution journalière rejeté par un habitant donne l'équivalent-habitant. Les concentrations se répartissent comme suit :

Matières en suspension	90 g
Matières oxydables	57 g
DBO_5	60 g
DCO	120 g
Azote réduit	15 g
Phosphore total	4 g
Matières inhibitrices	0,2 *
METOX	0,23 g
AOX	0,05 g
Graisses	22 g

***Tableau 1** - Quantité journalière par Habitant.*
**Les matières inhibitrices se mesurent en équitox..*

pH	7,5 - 8,5
MES	100 - 400
DBO_5	150 - 500
DCO	300 - 1000
NTK	30 - 100
$N\text{-}NH_4^+$	20 - 80
$N\text{-}NO_2^-$	< 1
$N\text{-}NO_3^-$	< 1
Phosphore	10 - 25

***Tableau 2** - Concentrations moyennes. L'unité est le $mg.L^{-1}$.*

Le phosphore a une double origine. Une moitié provient du métabolisme humain et l'autre des lessives. Cette tendance s'estompe du fait de l'apparition des produits sans polyphosphates. Les graisses sont purement organiques, sauf pollution particulière comme le déversement d'huiles de vidange. La fourchette de la DBO_5 s'établit entre 54 et 65 g par jour et par habitant en fonction du lieu et du niveau de vie. La valeur de 60 $g.j^{-1}.hb^{-1}$ est à retenir pour le dimensionnement des installations. De la même façon, le débit d'eau usée varie de 150 en milieu rural à 350 $L.hb^{-1}.j^{-1}$ en milieu fortement urbanisé.

La répartition des différents paramètres en terme d'éléments décantables, colloïdaux et solubles est à connaître pour comprendre les traitements physico-chimiques ou biologiques mis en place et leur efficacité. La filière biologique s'avère seule capable d'éliminer la pollution soluble type azote et DCO soluble.

	Matières décantables	Matières non décantables	Matières solubles
MES	65 %	35 %	-
DBO_5	33 %	33 %	33 %
DCO	33 %	33 %	33 %
NTK	< 10 %	-	> 90 %
$N\text{-}NO_2^-$ $N\text{-}NO_3^-$	-	-	100 %
Phosphore total	< 10 %		> 90 %

***Tableau 3** - Répartition de la pollution.*

Les MES sont de nature minérale et organique respectivement à hauteur de 1/3 et 2/3. Toutes ces pollutions se recoupent et en fait n'en font qu'une.

L'azote Kjeldahl se répartit entre N_{orga} dans la fourchette de 30 à 50 % et l'ion ammonium entre 50 et 70 %.

Le phosphore total est composé à 80 % d'orthophosphates et pour le reliquat d'un mélange polyphosphates et phosphore organique. Il est à noter que les rejets en phosphore sont également dus à l'activité industrielle de type agroalimentaire, abattoirs et chimique de l'engrais. Le flux polluant des eaux résiduaires et industrielles est de l'ordre de 100 $kt.an^{-1}$ en France. Les rejets agricoles qui incluent les effluents d'élevage et les reliquats d'engrais sont difficilement localisés ce qui constitue le caractère diffus de cette pollution.

Une simple décantation élimine la fraction décantable. Les matières non décantables sont composées par les particules colloïdales. Leur rétention dans la station nécessite une étape de coagulation-floculation. Un traitement primaire physico-chimique stoppe 80 % des MES et 60% des DCO et DBO_5. En conséquence, 10 % environ de l'azote sont éliminés. Par contre, les orthophosphates sont précipitables par les coagulants utilisés, en formant des composés tels que $FePO_4$ ou $AlPO_4$. La fraction soluble échappe à tout procédé physico-chimique et demande un traitement biologique adapté par boues activées, lagunage, lit bactérien ou biofiltre. Les micro-organismes transforment la pollution soluble en boue biologique, forme décantable. Une partie de la DCO et de l'azote organique est non éliminable quelque soit le procédé mis en oeuvre. Ces fractions réfractaires à tout traitement durant leur temps de séjour limité au sein de l'installation sont de 5 et 0,5 $g.hb^{-1}.j^{-1}$.

1.3. Usine de dépollution

Un certain nombre de recommandations sont à respecter pour l'étude d'un projet de station d'épuration. Les caractéristiques de son emplacement, de l'environnement et du réseau d'assainissement sont essentielles. La connaissance des effluents à traiter en terme de concentration, de biodégradabilité et de débit nous concerne plus particulièrement.

La charge polluante est le produit du débit en $m^3.h^{-1}$ par la concentration en $kg.m^{-3}$. Pour le dimensionnement de la station, le flux polluant de DBO_5 est fondamental. On peut utiliser les données bibliographiques qui donnent les débits et concentrations en fonction du nombre d'habitants raccordés. La législation recommande désormais de réaliser des campagnes de mesures comportant deux événements pluvieux significatifs. Ces campagnes permettent de connaître avec précision les débits moyens, de pointe et de temps de pluie. En effet, dans le cas des réseaux unitaires, la pollution pluviale doit être traitée par traitement secondaire biologique ou équivalent. La prise en compte des débits de temps de pluie provoque des surdimensionnements des ouvrages. Conscient de ce problème, le législateur précise que le traitement n'est exigé qu'en deçà d'un débit maximal.

Le respect du milieu récepteur passe par la réponse aux questions sur la composition des eaux traitées, de leurs effets probables, de la capacité de dilution et d'autoépuration du milieu aquatique et des limites techniques du traitement.

Une usine de dépollution est une association normalement judicieuse, de plusieurs étapes pour satisfaire les exigences des normes de rejet. Les prétraitements tels que dégrillage, tamisage, dessablage et dégraissage éliminent les matières les plus grossières susceptibles d'endommager les organes mécaniques ou de perturber l'efficacité des étapes ultérieures comme la décantation et l'aération.

Les traitements primaires permettent la rétention des particules décantables. Ceci est important pour la fraction concernée de la DCO et de la DBO_5. Cette étape est simple si elle met en oeuvre une seule décantation et physico-chimique si une coagulation-floculation se déroule en amont. Selon les caractéristiques de l'eau à traiter, une flottation peut s'y substituer. Les coagulants les plus utilisés sont les sels de fer ($FeCl_3$; clairtan $FeClSO_4$).

Le traitement secondaire est purement biologique. Il a pour objectif d'abattre la pollution soluble en la transformant en boues biologiques facilement décantables au niveau d'un décanteur secondaire ou clarificateur. Le procédé est à culture libre (lagunage, boue activée) ou à culture fixée (lits bactériens alvéolaires, biofiltres). Le traitement tertiaire est rendu indispensable par les nouvelles exigences épuratoires vis à vis des éléments azote et phosphore. Le découpage entre secondaire et tertiaire est arbitraire. En effet, au sein d'une station d'épuration à boues activées, l'élimination des pollutions carbonée, azotée et phosphorée, peut se réaliser dans un seul et même bassin.

2. PANORAMA DES ANALYSES

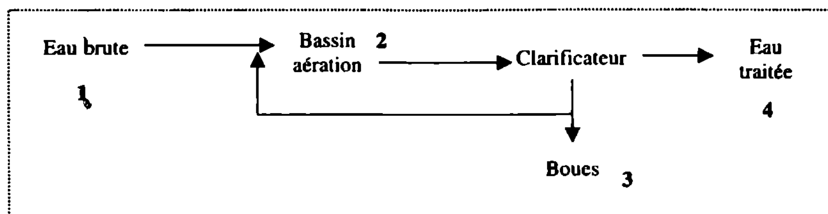


Figure 1 : Emplacements des analyses à réaliser au niveau d'une STEP

Emplacements	1	2	3	4
Pollution carbonée				
MES	Oui			Oui
DCO	Oui			Oui
DBO_5	Oui			Oui
Pollution azotée				
NH_4^+	Oui	Oui		Oui
NO_3^-	Oui	Oui		Oui
NO_2^-	Oui	Oui		Oui
NK	Oui	Oui		Oui
Pollution phosphorée				
P	Oui			Oui
Paramètres fonctionnement				
O_2 dissous		Oui		
MS/MVS*		Oui	Oui	
Décantation		Oui		
Test Guerrée				Oui

** : MS/MVS : Matières sèches/Matières volatiles sèches*

***Tableau 4**: Analyses courantes au niveau d'une STEP*

Il est à noter que les analyses volumétriques les plus courantes (DCO. DBO_5, O_2 et NH_4^+) ainsi que les spectrophotométriques (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- et P) ont été explicitées dans leurs chapitres respectifs.

3. MESURE DES MES (NF T 90-105)

3.1. Généralités

Le territoire français, avec une superficie de 551000 km^2 reçoit en moyenne chaque année 440 milliards de millions de km^3 d'eau de pluie. Une fraction de cette eau se retrouve à la surface du sol et constitue les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs et retenues) dont une partie est recirculée par évaporation. Une autre fraction s'infiltre dans le sous-sol et vient alimenter les nappes.

Les eaux de pluie sont à l'origine très pures. Cependant, comme l'eau chimiquement pure est un excellent solvant, elle va dissoudre une grande variété de composés pendant son trajet dans l'air et d'autre part, pendant son infiltration dans le sol. Elle va se charger de matériaux divers en suspension qu'elle va arracher au sol par érosion et de nombreux résidus ménagers et industriels.

Les matières en suspension rencontrées dans les eaux sont très diverses tant par leur nature que leurs dimensions. Elles sont caractérisées par :

- Matières organiques : particules organiques composées de micro-organismes et de produits de dégradation animaux et végétaux.
- Matières minérales : quartz, argiles et sels minéraux insolubles.
- Taille supérieure à 1 µm.
- Responsables du trouble de l'eau

La mesure des MES permet de caractériser la pollution particulaire d'une eau et est répertoriée dans la pollution carbonée selon la législation en vigueur.

3.2. Procédure par filtration (NF T 90-105-1)

3.2.1. Domaine d'application

Elle est adaptée à des échantillons peu concentrés et est généralement applicable aux eaux de ressource, aux eaux usées et aux rejets de stations d'épuration. Le volume filtré doit être au moins de 100 mL. Le résidu sec doit être d'au moins de 2 $mg.L^{-1}$. Il est à noter que la teneur en MES dépend de la durée de conservation, des moyens de transport et du pH. Les résultats obtenus à partir d'échantillons instables sont à interpréter avec précaution.

3.2.2. Principe

Il s'agit en mettre en œuvre la filtration d'un volume connu d'échantillon sur filtre de verre préalablement taré puis séché à 105 ± 2°C jusqu'à poids constant.

3.2.3. Matériel

- Capsule de verre pyrex ou autre équivalent
- Eprouvette
- Appareil filtration sous vide ou sous pression
- Membranes filtrantes en fibre de verre (Millipore AP20, Sartorius SMB 400, Whatman GF/C, Gellmann G/A..) de porosité de l'ordre de 0,8 à 1 µm.
- Etuve à 105°C
- Balance de précision de lecture à 0,1 mg
- Dessiccateur

Les filtres en fibres de verre borosilicaté ne doivent contenir aucun liant. Ils sont de forme circulaire de diamètre adapté à l'équipement de filtration et présenter une masse surfacique comprise entre 50 et 100 $g.cm^{-2}$. La perte de masse lors d'un essai à blanc doit être inférieure ou égale à 0,017 $mg.cm^{-2}$ ce qui correspond à 0,3 mg pour un diamètre de 47 mm.

3.2.4. Réactifs

La suspension de référence est composée de cellulose microcristalline $(C_6H_{10}O_5)_n$ de qualité pour la chromatographie sur couche mince à hauteur de 0,5 g par litre. La durée de conservation est de 3 mois. Cette préparation est à diluer au 1/10ème soit 50 $mg.L^{-1}$ pour constituer la suspension de référence de travail et ce chaque jour d'utilisation.

3.2.5. Mode opératoire

- Laver un filtre à l'eau distillée. Le placer dans une capsule en verre pyrex numérotée pour répertorier les tares des filtres. Sécher à l'étuve à 105°C ± 2°C environ une nuit (2 à 3 heures minimum).
- Laisser refroidir la capsule dans un dessiccateur. Peser la capsule à 0,1 mg près.

- Placer le filtre dans le système de filtration.
- Agiter fortement puis filtrer l'échantillon d'un volume de 100 mL (minimum) à 1000 mL (maximum) en versant progressivement. Le volume d'échantillon est choisi afin que la masse de résidu sec sur le filtre soit comprise entre 5 et 50 mg. Un résidu de 2 mg est la limite inférieure. Les volumes d'échantillon inférieurs à 25 mL doivent être déterminés par pesée.
- Rincer l'éprouvette, le cône et la membrane afin de récupérer toutes les particules restant sur les parois (2 fois 20 mL).
- Sécher au moins 1 heure et au plus 14 à 16 h à 105°C.
- Laisser la capsule refroidir dans le dessiccateur. Peser la capsule à 0,1 mg près.

La filtration s'effectue généralement en moins d'une minute. Un essai de contrôle et un essai à blanc sont à réaliser comme suit :

Essai à blanc	- Filtrer 150 mL d'eau distillée - Vérifier que la perte de masse sur 3 filtres choisis au hasard est inférieure ou égale à 0,3 mg pour un diamètre de 47 mm.
Essai de contrôle	- Filtrer un volume de 200 mL de la suspension de référence de travail en suivant le protocole - Le rendement doit être compris entre 90 et 110 % soit une masse comprise entre 9 et 11 mg.

3.2.5. Expression des résultats

Le taux de MES exprimé en $mg.L^{-1}$ avec 2 chiffres significatifs est donné par l'expression : $MES = \frac{1000(b-a)}{V}$ en $mg.L^{-1}$

Avec : - b : masse du filtre après filtration en mg. - a : masse du filtre avant filtration en mg.
- V : volume de l'échantillon en mL.

Si l'échantillon a été pesé, 1 g est considéré comme équivalent à 1 mL. Les résultats inférieurs à 2 $mg.L^{-1}$ sont reportés comme étant inférieurs à 2 $mg.L^{-1}$ sur la feuille d'analyses.

3.3. Procédure par centrifugation (NF T 90-105-2)

3.3.1. Principe

La séparation des MES de l'eau est obtenue par effet centrifuge. La mise en œuvre d'une centrifugation d'un volume connu d'échantillon permet de les recueillir au fond du tube de centrifugation sous forme d'un culot qui est lavé et séché à 105 ± 2°C. Le résidu sec correspond aux MES.

Cette méthode est adaptée à des eaux dont la teneur en MES est supérieure à 300 $mg.L^{-1}$ environ.

Le matériel est identique à celui de la méthode par filtration en y ajoutant une centrifugeuse .

3.3.2. Mode opératoire

- Un volume V mesuré à l'éprouvette (≈ 250 mL) est introduit dans un pot puis centrifugé 20 minutes environ. Son volume doit représenter une masse d'au moins 30 mg de MES.

- Centrifuger la totalité de l'échantillon si possible. Dans le cas contraire, le verser en plusieurs fois en décantant chaque fois après 20 minutes de centrifugation le liquide surmontant le culot.
- Recueillir le culot dans une capsule préalablement séché et tarée à 0,1 mg près.
- Rincer le pot de centrifugeuse 2 fois avec 20 mL. Verser les eaux de rinçage dans la capsule. Le tout est séché à 105°C.
- Disposer la capsule dans un dessiccateur et peser à 0,5 mg près jusqu'à obtenir deux valeurs successives inférieures à cette consigne.

3.3.3. Expression des résultats

Le taux de MES est donné par l'expression : $MES = \frac{(M_1-M_0)}{V}.1000$ en $mg.L^{-1}$

Avec : - M_1 : masse de la capsule et du contenu après séchage en mg.
- M_0 : masse de la capsule vide en mg. - V : volume de l'échantillon en mL.

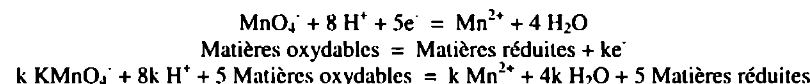
Pour les deux méthodes et dans le cas d'échantillon de l'huile ou tout autre liquide organique en grande quantité, il convient que le résidu filtré doit être lavé dans l'éthanol puis dans l'hexane avant d'être séché à 105 ± 2°C. Cette procédure est à mentionner dans le procès verbal de résultats car certains matériaux autres que huileux ont pu être également extraits.

4. TEST DE GUERREE

4.1. Principe

Ce test, non normalisé, permet une approche relative et approximative de la quantité de matières oxydables contenues dans un échantillon d'eau prélevée en sortie de station épuration. En milieu acide et à température de l'eau, les molécules organiques mais aussi les substances minérales réductrices telles que les ions Fe^{2+}, S^{2-}, NO_2^- sont oxydées par une solution de permanganate de potassium ajoutée.

L'équation de réaction peut s'écrire comme suit :



$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$
$$\text{Matières oxydables} = \text{Matières réduites} + ke^-$$
$$k\,KMnO_4^- + 8k\,H^+ + 5\,\text{Matières oxydables} = k\,Mn^{2+} + 4k\,H_2O + 5\,\text{Matières réduites}$$

La relation stœchiométrique s'écrit $\frac{nMnO_4^-}{k} = \frac{n\text{Matières oxydables}}{5}$. Dès lors que le nombre de moles d'électrons ne peut être connu, la quantification par volumétrie n'a pas de sens. En conséquence, l'appréciation de cette réaction globale est visuelle. En effet, après un temps de réaction fixé à 3 minutes, la lecture s'effectue conformément au tableau suivant :

Couleur milieu	Interprétation
Violette	Couleur due à la présence des ions MnO_4^-. Ces ions étaient en excès par rapport aux matières oxydables.
Incolore	L'intégralité des ions MnO_4^- a été consommé. Le caractère incolore est la preuve de la présence de Mn^{2+}. La teneur des matières oxydables à la quantité des ions MnO_4^- ajoutée.

Tableau 5 : Grille d'interprétation du test de Guerrée

En conséquence, le test de Guerrée n'est qu'une approche de la teneur en matières organiques oxydables mais a le mérite d'être simple à réaliser. La concentration en composés à réduire ainsi que la température de l'eau sont deux facteurs influençant le temps de décoloration qui reste fixé à 3 minutes.

4.2. Mode opératoire - Intérêts

Le protocole est détaillé ci dessous :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire :
- 140 mL d'eau traitée.
- 10 mL d'H_2SO_4 au ¼ ou de concentration 4 mol.L^{-1}.
- 3 mL de solution $KMnO_4$ à N/80 (soit 0,0125 N ≡ 0,0025 mol.L^{-1} ≡ 0,395 g.L^{-1}).
- Mélanger. Attendre 3 minutes.
- Si coloration rose-violette ⇒ Classe 1 - Si incolore ⇒ Ajouter 3 mL de $KMnO_4$ à N/80
- Si coloration rose-violette ⇒ Classe 2 - Si incolore ⇒ Ajouter 3 mL de $KMnO_4$ à N/80

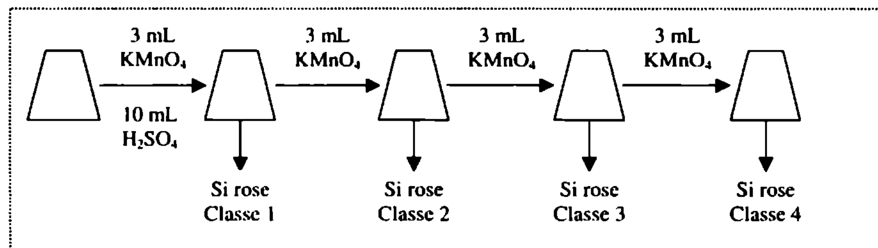


Figure 2 *: Grille de réalisation et de lecture du test de Guerrée*

Le but du test de Guerrée est de mettre en place une corrélation entre le type de classe obtenu et la valeur de la DBO_5. Cette relation n'est qu'une approximation.

Classe	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
DBO_5 présumée	40 mgO_2.L^{-1}	70 mgO_2.L^{-1}	100 mgO_2.L^{-1}	> 150 mgO_2.L^{-1}
Qualité	Bonne	Assez bonne	Médiocre	Mauvaise

Plus que la valeur absolue de la DBO_5, ce sont les variations sur une même installation qui permettent d'évaluer l'évolution du rejet.

Chapitre II

ANALYSES DES BOUES

L'épuration des eaux usées conduit quelque soit le procédé de traitement adopté à la formation de boues. Ce terme désigne le résidu issu d'une séparation liquide-solide, à savoir : décantation simple ou après coagulation des eaux résiduaires ou sédimentation des boues au niveau d'un clarificateur. Les analyses à mener sont accessibles à tout laboratoire et sont réalisées quasiment journellement dans les usines de dépollution. Il s'agit de la mesure des matières sèches (MS), des matières volatiles sèches (MVS) et des tests de décantation.

1. TYPES DE BOUES

La nature et les caractéristiques des boues dépendent essentiellement du mode de traitement mis en jeu pour la dépollution des eaux résiduaires. Les boues collectées par un procédé physique ou chimique constituent les boues dites "primaires" au contraire de celles traitées biologiquement qui donnent les boues "secondaires". Le mélange des deux catégories est désigné par le vocable "boues fraîches".

Boues file "eau"	- Issues de la décantation ou la flottation avec ou non coagulation en amont du bassin aérobie	- Boues primaires - Boues physico-chimiques
	- Issues d'un traitement biologique	- Boues biologiques
Boues file "boues"	- Stabilisation biologique	- Boues digérées
	- Stabilisation chimique	- Boues chaulées

Tableau 1 *: Différents types de boues*

2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

La composition chimique évolue en fonction de la filière de traitement de l'eau. Les boues issues des eaux résiduaires urbaines sont de type organique hydrophile. En cas de temps de pluie et de réseau unitaire, la tendance minérale se renforce.

Néanmoins, on retrouve les éléments de base comme les matières organiques incluant les contaminants bactériologiques et les éléments minéraux. Certains métaux lourds sont présents, car la boue est un concentrateur de micropolluants. Cette notion est essentielle pour la valorisation agricole.

La siccité d'un échantillon est la quantité en poids de MS contenue dans un poids de boue. Ce paramètre est exprimé en pourcentage. L'humidité de l'échantillon est égale à (100 - siccité). Le type de traitement mis en oeuvre conditionne la siccité qui peut être obtenue. L'eau existe sous plusieurs formes. On trouve l'eau libre facilement éliminable et l'eau liée qui regroupe l'eau d'hydratation colloïdale et moléculaire. Par simple égouttage, on élimine l'eau libre. L'emploi de coagulant ou de chaux est indispensable pour rassembler les colloïdes

qui se séparent alors des molécules d'eau associées. Le pourcentage eau libre/eau liée détermine l'aptitude d'une boue à la déshydratation. La teneur en matières organiques est un paramètre important. Il s'exprime par la fraction $\frac{MVS}{MS}$ en pourcentage. Une boue est évolutive par leur fermentation. Ce phénomène est générateur de nuisances olfactives. Les matières organiques s'entourent de molécules d'eau comme indiqué par le tableau 1. En conséquence, plus une boue en contient, plus l'humidité est élevée. La nature de l'eau continue dans les boues biologiques est diverse et permet d'interpréter les traitements mis en jeu.

Nature	Type d'hydratation	Proportion par rapport eau totale	Energie nécessaire pour l'élimination en $kWh.m^{-3}$
Eau libre	Interstitielle	≈ 65 %	10^{-4} à 10^{-3}
Eau liée	Colloïdale au niveau de la couche diffuse	≈ 20 %	1 à 10
Eau liée	Colloïdale au niveau de la couche fixe	≈ 5 %	1000
Eau liée	Moléculaire	≈ 10 %	>> 1000

***Tableau 2** : Nature de l'eau libre et liée dans les boues biologiques*

L'analyse du tableau 1 permet de prévoir l'efficacité des traitements d'épaississement et de déshydratation. En effet, une sédimentation permet d'éliminer une partie de l'eau interstitielle. Un traitement physico-chimique par addition de floculant doublé d'un épaississement dynamique (table d'égouttage) réduit la fraction de l'eau colloïdale. La fraction d'eau liée de type moléculaire est quasiment inaccessible.

Traitement	Humidité	Quantité boues en $g\ MS.j^{-1}.hb^{-1}$	Volume de boues en $L.j^{-1}.hb^{-1}$	% MO
Décantation I[ère]	85 à 95 %	50	1	55 à 65
Boues activées	97 à 99 %	40 à 80	1,8 à 2,7	70 à 80
Lit bactérien	-	70	1,4	-
Disque biologique	-	70	1,4	-

***Tableau 3** : Caractéristiques générales des boues en fonction de la filière eau*

Pour déterminer la stabilité d'une boue, en l'occurrence son caractère fermentescible, les critères ne sont pas gravés dans une plaque de marbre !. On peut retenir le rapport $\frac{C}{N}$ qui doit être inférieur à 7 ou le taux de MVS supérieur ou égal à 70 %. Or, une boue primaire présente une faculté à la fermentation fort élevée sans correspondre à ces deux conditions, à savoir un ratio $\frac{MVS}{MS}$ de l'ordre de 55 % et $\frac{C}{N}$ égal à 11.

La masse volumique d'une boue liquide égale à l'unité pour les faibles concentrations en MS dérive ensuite rapidement. En conséquence, 1 litre de boues n'est pas égal à 1 kg à partir d'une teneur en matières sèches d'environ 20 à 25 $g.L^{-1}$. Dès lors, la siccité exprimée en pourcentages est différente de la concentration.

Le but du traitement est de réduire le volume et de rendre inerte les boues. La diminution du volume est obtenue par l'élimination de l'eau. Il faut réduire la teneur en matières organiques pour éviter toute fermentation. Le choix du traitement est fonction de l'origine et de la qualité des boues.

3. COMPOSITION

La composition d'une boue issue du traitement des eaux résiduaires urbaines en matières organiques et éléments minéraux dépend du type de la filière d'épuration.

	Décantation primaire	Décantation physico-chimique	Moyenne charge	Aération prolongée
Matières organiques	55-65	35-55	70-85	60-75
NKT	2,5-3	1,5-2	4-6	4-5
Phosphore	1-1,5	1,5-3	2,5-3	2-2,5
Potassium	0,2-0,3	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3
Calcium	5-15	5-15	5-15	5-15
Caractère fermentescible	XXX	X	XX	X
Contamination bactériologique	XX	X	XX	X

La concentration des composés est donnée en % de MS. XXX : fort XX : moyen X : faible

***Tableau 4** : Composition des boues urbaines en fonction du traitement appliqué à l'eau.*
Si les concentrations en matières organiques sont généralement correctes, les boues ne présentent que des faibles teneurs en potassium et en azote. Un amendement correspondant est indispensable pour assurer un apport équilibré aux sols.

Il est également nécessaire de considérer les éléments traces marqueurs d'une pollution minérale et les micropolluants organiques. En effet, la concentration de ces composés influence le devenir de la boue traitée et en particulier la valorisation agricole.

	Eléments traces					Micropolluants organiques			
	Cd	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**BP**	**FA**	**BF**	**7 PCB**
Unités	$mg.kg^{-1}$ de MS					$mg.kg^{-1}$ de MS			
Limites	10	1000	200	800	3000	2	5	2,5	0,8
B1	2,5	330	40	90	800	0,31	0,53	0,39	0,19
B2	1,3	670	55	283	1690	0,21	1,2	0,5	0,3
B3	9	370	39	320	1166	< 0,05	< 0,05	0,1	0,1

Eléments traces ⇒ - Cd : Cadmium - Cu : Cuivre - Ni : Nickel - Pb : Plomb - Zn : Zinc
Micropolluants organiques ⇒ - BP : Benzopyrène - FA : Fluoranthène - BF : Benzopyrène
- PCB : Famille Biphénylpolychlorés (7 molécules différentes)
B1 : Boues urbaines B2 : Boues urbaines digérées liquides B3 : Boues urbaines déshydratées
***Tableau 5** : Composition moyenne en micropolluants des boues urbaines*

Les origines des éléments traces sont diverses. Il peut s'agir de produits consommés par la population, de la corrosion des matériaux utilisés dans les réseaux de distribution et d'assainissement, de composés polluants des eaux pluviales, des activités de service (santé, automobile) et de rejets des industries raccordées à l'usine de dépollution urbaine.

Les produits de synthèse utilisés dans le domaine domestique tels que détergents, pesticides ou solvants pour l'entretien des maisons ou des jardins font partie des sources de micropolluants organiques présents dans les boues urbaines. L'apport des eaux pluviales par le biais de contamination par évaporation de certains composés ou par le réseau routier (hydrocarbures, cétones, hydrocarbures polyaromatiques) est conséquent. La contamination par le biais de produits manufacturés (plastifiants, encre) est à considérer. Il faut retenir que les installations d'épuration ne sont pas prévues pour traiter ce type de polluant.

4. ANALYSES DES BOUES

4.1. Mesure des MS

Le principe consiste à mener la détermination des matières en suspension et des matières dissoutes dans un échantillon de boue liquide ou déshydratée. En l'occurrence, il n'y a pas d'étape de filtration. Il est recommandé de mesurer avec précision le volume d'échantillon pour obtenir le résultat en $g.L^{-1}$ ou en $mg.L^{-1}$. Dans le cas contraire, on mesure la siccité ou pourcentage de MS qui est obtenue dans le cas des boues non liquides.

La capsule en verre pyrex, porcelaine ou aluminium préalablement séchée, refroidie au dessiccateur et tarée, reçoit la boue. Le tout est séché à 105°C jusqu'à obtention d'un poids stable. Une durée de 24 heures est recommandée. Le procédé permet l'élimination de l'eau contenue dans la boue.

On a donc : MS (matières sèches) = MES + Matières dissoutes

L'expression des résultats est donnée ci dessous :

$$MS = \frac{(M_3-M_1)}{V}.1000 \text{ en } mg.L^{-1} \quad \text{ou} \quad \text{Siccité} = \frac{M_3-M_1}{M_2-M_1} \text{ en } \%$$

Avec : - M_1 : masse de la coupelle - M_2 : masse coupelle + masse boues avant séchage
- M_3 : masse coupelle + masse boues après séchage

La connaissance des matières sèches est essentielle pour l'optimisation de la régulation de la conduite de la station d'épuration. En effet, un grand nombre de paramètres de pilotage incorporent la notion de MS à la fois au niveau de la file eau (bassin d'aération et clarificateur) et de la file boues (siccité boues épaissies ou déshydratées).

Paramètres A					Paramètre B
IM	IB	Recirculation des boues	Extraction des boues	Age des boues	Charge au radier
$mL.g^{-1}$	$mL.g^{-1}$	$m^3.h^{-1}$	m^3	jour	$kg\ MS.m^{-2}.h^{-1}$
$\frac{V_{30}}{MS_{BA}}$	$\frac{V_{30}\text{corrigé}}{MS_{BA}}$	$\frac{R}{Q}=\frac{MS_{BA}}{MS_R-MS_{BA}}$	$V_{BA}.(\frac{MS_{BA}-MS_{nom}}{MS_R})$	$\frac{Vol_{BA}.MS_{BA}}{Q_{EXT}.MS_{EXT}}$	$\frac{(Q_{EB}+Q_R)MS_{BA}}{\text{Surface clarificateur}}$

- Paramètres A : concernent le bassin aération - Paramètre B : concerne le clarificateur
- V_{30} : Volume de boues après 30 min de décantation - MS_{BA} : [MS] bassin aération
- R : débit de recirculation des boues - Q : débit moyen d'eau brute - V_{BA} : volume bassin aération
- MS_R : [MS] boues recirculées - MS_{nom} : [MS] nominales (optimales) - MS_{EXT} : [MS] boues extraites
- Q_{EXT} : débit extraction boues

***Tableau 6** : Expressions des paramètres incorporant les MS au niveau de la file eau*

En ce qui concerne les boues épaissies ou déshydratées, la connaissance de leur teneur en MS ou de leur siccité permet d'établir leur état et l'évolution de celui-ci. La rhéologie est l'étude des comportements des matériaux liant en un instant donné les contraintes subies aux déformations. Cette connaissance a toute son importance pour éviter les phénomènes de thixotropie. Ce phénomène lié à la structure de la boue entraîne un changement d'état de celle-ci, en l'occurrence d'une consistance de gel apparemment stable à celui liquide après une légère agitation. Cette modification peut se dérouler lors du transport de la boue.

Le tableau 7 donne le lien entre siccité et état de la boue.

Valeur siccité	< 10 %	10 à 30 %	> 50 %	> 90 %
Etat boue	Liquide	Pâteuse Plastique	Solide	Sèche
Qualificatif boue	Epaissies	Déshydratées	Gerbable	Séchée ; Pulvérulente ; Granulée

***Tableau 7** : Etat de la boue en fonction de la siccité*

Les performances des différents systèmes de traitement des boues sont essentiels pour en éclairer le choix du process.

Traitement par épaississement			
Statique	Grille égouttage	Tambour égouttage	Flottation
8 à 10 % si boue biologique 2,5 % si boue primaire	8 %	10 %	6 %
Traitement par déshydratation			
Filtre-bandes	Centrifugeuse	Filtre-presse	Lits séchage
10 à 22 %	10 à 22 %	25 à 40 %	35 à 50 %

***Tableau 8** : Valeurs de siccité obtenues selon le type de traitement des boues*

La siccité de la boue détermine son devenir selon le tableau 9.

15 à 30 %	25 à 35 %	>30 %	60 %	80 à 90%
Compostage UIOM	Incinération solo	CSDU	Agriculture UIOM	Agriculture Cimenterie

UIOM : unité incinération ordures ménagères équivalent à la co-incinération
CSDU : Centre de stockage des déchets ultimes

***Tableau 9** : Devenir conseillé des boues en fonction de sa siccité*

La mesure des matières sèches permet de connaître la valeur des matières organiques qui se réalise sur le même échantillon par passage à température élevée (550°C). Dans le cas d'une boue à forte composante dissoute, réaliser une mesure des MES par centrifugation est conseillée préférentiellement à la détermination des MS. Particulièrement si la connaissance de la concentration en matières organiques ou de la biomasse est rendue nécessaire. On parle alors de Matières organiques en suspension (MVS).

4.2. Mesure des MVS

D'une manière générale, il s'agit de la mesure des matières volatiles sèches mesurées à partir des MS.
En l'occurrence, on a :

MS = MES + Matières dissoutes = Matières organiques + Matières minérales.
MS = Matières volatiles + Matières minérales

A forte température, les matières organiques sont éliminées sous forme gazeuse (formes volatiles), à savoir : CO_2, H_2O et NH_3. Le procédé utilisé est une calcination à 550°C. Il est à noter que certaines substances minérales telles que les sels de carbonate, de chlorure, de nitrate et d'ammonium sont décomposés à la température considérée. Inversement, des composés organiques sous forme organocalciques ou métalliques ne se volatilisent qu'à 650-700°C.

Une notion citée au paragraphe 4.1. du présent chapitre doit être précisée. Si la boue présente une forte proportion de matières dissoutes, on détermine la teneur en MES par centri-

fugation à 105°C qui permet d'accéder à la concentration en MVS soit les matières volatiles en suspension.

La capsule en verre pyrex, porcelaine ou aluminium ayant servie à déterminer les MS est introduite dans un four à 550°C pendant au moins 2 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, l'ensemble est pesé. Le reliquat représente les matières minérales.

L'expression des résultats est donnée ci dessous :

- MVS en pourcentage du produit humide = $\frac{M_3-M_4}{M_2-M_1}$
- MVS en pourcentage des matières sèches = $\frac{M_3-M_4}{M_3-M_1}$ en %

Avec : - M_1 : masse de la coupelle - M_2 : masse coupelle + masse boues avant séchage
- M_3 : masse coupelle + masse boues après séchage à 105°C
- M_4 : masse coupelle + masse boues après séchage à 550°C

Les MVS (sèches ou en suspension) donnent la teneur organique d'une boue liquide ou déshydratée. Cette valeur est assimilée à la biomasse présente dans un bassin d'aération. Cette notion de MVS se retrouve dans plusieurs paramètres de dimensionnement ou de suivi d'une usine de dépollution.

En effet, la charge représente la quantité de pollution mesurée en DBO_5 arrivant par jour sur l'installation, ramenée soit au volume du bassin d'aération, soit à la quantité de biomasse mesurée en MVS. La charge volumique traduit le rapport entre la masse journalière de substrat biodégradable apportée par l'effluent brut et le volume du bassin épurateur. La charge massique représente le flux de DBO_5 entrant rapporté à la biomasse présente dans le bassin d'aération. La quantité de micro-organismes du clarificateur peut y être associée. On considère alors l'étage biologique constitué du bassin d'aération et du décanteur secondaire.

Charge massique	C_m en kg $DBO_5.j^{-1}.kg^{-1}$ MVS	$\frac{Q[DBO_5]}{V_{BA}[MVS]_{BA}}$	$\frac{Q[DBO_5]}{(V_{BA}+0.75V_{CL})[MVS]_{BA}}$

avec - Q : débit d'eau brute journalier en $m^3.j^{-1}$.
- $[DBO_5]$: concentration moyenne de l'effluent brut en $kg.m^{-3}$.
- V_{BA} et V_{CL} : volume du bassin d'aération et du clarificateur en m^3.
- $[MVS]_{BA}$: concentration des boues dans le bassin d'aération en $kg.m^{-3}$.

***Tableau 10** - Expression des charges volumiques et massiques*

Les valeurs de ces deux paramètres définissent le type de charge des usines de dépollution. Une installation présentant un faible volume de bassin et recevant beaucoup de pollution est une station à forte charge. Elle est à faible charge dans le cas contraire.

Type de charge	Cm	Cv
Forte charge	0,4 à 1	1,5
Moyenne charge	0,15 à 0,35	0,5 à 1,5
Faible charge	0,1	0,3
Aération prolongée	0,07	0,25

***Tableau 11** : Type de charge d'une station.*

Les premières installations furent à forte et moyenne charge car l'élimination de la seule pollution carbonée était prioritaire. Les nouvelles exigences épuratoires requièrent des performances accrues vis à vis de l'azote et du phosphore. En conséquence, les stations actuellement construites sont à faible charge ou à aération prolongée.

Dans le cas d'installations à forte charge, il y a peu de biomasse épuratrice par rapport à la pollution entrante car le volume de bassin est faible. Cette pollution est seulement collée aux quelques bactéries isolées et est très peu dégradée, car le temps de séjour est faible. Si celui-ci augmente et devient supérieur à une heure, les bactéries ont le temps de floculer. Elles forment un floc biologique, unité de base de bioélimination, qui adsorbe et assimile la pollution. De plus, les bactéries floculées décantent facilement au niveau du clarificateur. Une augmentation du temps de passage améliore l'élimination de la pollution carbonée, la minéralisation de la biomasse, synonyme de boue peu fermentescible, et élève les besoins en oxygène.

La connaissance de la teneur en MVS d'une boue est indispensable pour le suivi de leur traitement en particulier la stabilisation. Ce processus limite les fermentations en vue de permettre la valorisation agricole des boues. On distingue les stabilisations chimiques ou biologiques. Pour ce dernier cas, les phénomènes peuvent être aérobies ou anaérobies. Il s'agit alors de l'étape de digestion des boues.

La stabilisation aérobie des boues consiste en une aération suffisamment prolongée pour épuiser le substrat organique et enclencher l'auto-oxydation des micro-organismes par respiration endogène. Les indicateurs à respecter sont la température et le temps de séjour. En fait, c'est le produit de ces deux paramètres qui est important. La boue est stable si la réduction des MVS est inférieure à 10% après 5 jours d'aération et la fraction $\frac{DBO_5}{MVS}$ en dessous de 0,4.

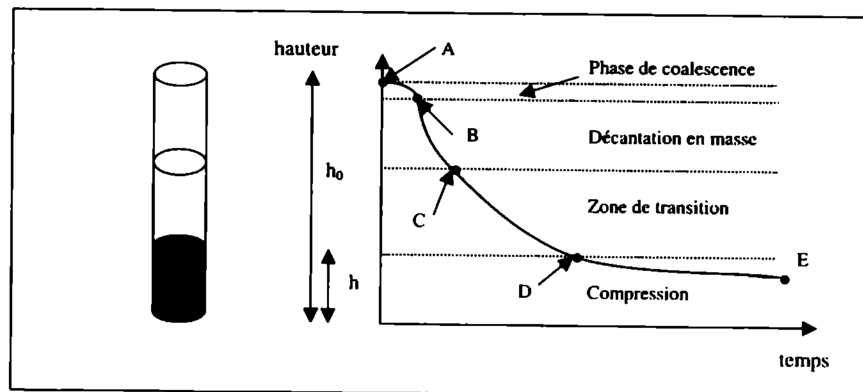
La dégradation des matières organiques par fermentation avec production de CH_4, CO_2 et H_2O, définit la stabilisation anaérobie. On retrouve les étapes de liquéfaction, de fermentation, d'acétogénèse et de méthanogénèse. Le procédé le plus archaïque est la fosse IMHOFF. Il s'agit d'une fosse à deux étages combinant décanteur et digesteur. Pour obtenir de meilleures performances, les digesteurs mésophiles et thermophiles nécessitant respectivement, 33 à 35°C et 50 à 60°C comme température idéale, se sont progressivement imposés. Le mode mésophile chauffé est prédominant en France.
Ce procédé est également utilisé comme étape de traitement des eaux trop chargées en DBO_5 en amont d'un bassin d'aération.

	Aérobie	Anaérobie	Chimique
Matières organiques	réduction de 0-10%	réduction de 30-50%	réduction de 30-40% sur boue liquide
Matières minérales	inchangé	inchangé	augmentation de 10-50%
NKT	réduction faible	transformation de 40% du N_{orga} en NH_4^+	stripping de NH_4^+
Réduction masse de boue	réduction de 0 à 7%	réduction de 15 à 30%	augmentation de 10 à 30%
Fermentation ultérieure	possible	nulle	très faible si pH > 10,5

***Tableau 12** : Effets de la stabilisation sur la qualité des boues.*

5. DECANTATION DES BOUES
5.1. Généralités

Le test de décantation des boues biologiques se déroule normalement pendant une durée de 6 heures dans un cylindre de 6 cm de diamètre.



On définit le taux de sédimentation comme le rapport des hauteurs, soit $\frac{h}{h_0}$. De plus, la courbe de décantation peut être subdivisée en plusieurs zones.

Segments	Dénomination	Commentaires
AB	Phase de coalescence	Partie plus importante et parfois inexistante. Les particules de floc commencent à s'unir.
BC	Décantation en masse	Partie considérée rectiligne indiquant une vitesse de chute constante qui est fonction de la concentration en MS initiale (C_0) et des caractères de floculation : si C_0 augmente alors vitesse diminue.
CD	Zone de transition	Tracé concave correspondant à une diminution de la vitesse de chute de la couche supérieure du dépôt.
DE	Compression	Flocons se couchent et exercent une compression sur les couches inférieures.

Tableau 13 : Analyse de la courbe de décantation des boues

La partie BC permet de déterminer la vitesse de chute des particules qui diminue lorsque le volume augmente. En conséquence, les dimensions optimales du décanteur ou clarificateur peuvent être calculées. Le segment CD autorise la détermination du point de compressibilité de la boue.

Il est à noter qu'au niveau les stations d'épuration à boues activées, quatre types de décantation existent. Ils sont fonction de la concentration en matières sèches (ou en matières en suspension) du bassin aéré et de la faculté des particules à floculer entre elles.

En 1952, Kynch a formulé une loi basée sur la théorie des flux qui quantifie ce phénomène de décantation, à savoir :

$V = kC^n$	avec	- V : vitesse de décantation - k, n : constantes (k : degré de floculation) - C : concentration des boues exprimée en [MS] ou en [MES]

Cette loi s'applique sur les tronçons BC et CD préalablement définis. Dans cette théorie, la vitesse de décantation ne dépend que le concentration en particules et est indépendante de leurs caractéristiques physico-chimiques (forme, taille, densité). L'hypothèse principale formulée par Kynch est que la concentration en particules soit constante en chaque section horizontale ce qui induit que l'ensemble des forces interagissant sur la particule soit à l'équilibre. Le problème essentiel est la détermination du profil de vitesse. Ce paramètre est déterminé expérimentalement car la vitesse de décantation initiale dépend de la concentration, du diamètre de d'éprouvette, de l'agitation ou mélange initial et du degré de floculation des boues.

Type	Nature	Description
I	Décantation particules grenues	Particules dispersées décantant toutes à la même vitesse. Aucune variation de leur taille, forme et densité.
II	Décantation diffuse	Particules floculantes décantant à des vitesses variables. Décantation graduelle.
III	Décantation freinée	Particules solides suffisamment proches pour les entraîner dans une même direction avec une même force : elles sont cohésives quelque soient leur diamètre ou leur densité propre.
IV	Décantation compressive	Particules sont en contact les unes avec les autres et exercent une pression sur les couches inférieures.

Tableau 14 : Différents types de décantation des boues et leurs caractéristiques

5.2. Indices de décantation de boue

Il est matériel impossible d'envisager une décantation ou sédimentation totale d'une boue. En effet, le temps nécessaire peut être très long selon la concentration en MS. On peut noter une analogie avec la mesure de la DBO totale qui nécessite environ 70 jours. Dans un souci d'efficacité, la détermination de ce paramètre a été normalisée à 5 jours. Selon la même logique, l'étude de la décantation des boues biologiques a été définie par trois indices dont deux sont réellement usités.

Le premier est l'indice de Mohlman noté IM qui correspond à l'acronyme SVI (Sludge Volume Index) en anglais. Il correspond au volume occupé par 1 g de boue sèche exprimé en MS ou MES après décantation d'une demi-heure. Cette mesure concerne les boues activées et se réalise à partir d'un litre de liqueur mixte prélevé dans le bassin d'aération.
Cet IM quantifie l'aspect qualitatif d'une boue, c'est à dire leur aptitude à la décantation. La fourchette de valeurs attendues est comprise entre 80 et 150 $mL.g^{-1}$. Dans le premier cas, la boue est trop décantable et trop peu pour la 2ème valeur. L'indice de Mohlman obtenu peut être le marqueur du phénomène de bulking ou gonflement des boues en atteignant 400 à 500 $mL.g^{-1}$.
Néanmoins, cet indice est controversé car il englobe toute une série de processus physico-chimiques. En conséquence, il est fonction de nombreux paramètres : le floc (densité, forme, concentration, diamètre), la température de la boue et la colonne de décantation (diamètre, hauteur). En effet, son diamètre induit des effets de paroi et une hauteur supérieure à 1 m peut provoquer des phénomènes particuliers sur la chute des particules. Toute concentration supérieure à 3 $g.L^{-1}$ implique des interactions interparticulaires qui diminuent fortement la vitesse

de décantation. On obtient alors des valeurs d'IM artificiellement élevées. Ce paramètre n'étant pas indépendant de la concentration, deux boues peuvent présenter la même valeur d'indice et des caractéristiques très différentes en ce qui concerne l'aptitude à décanter. En conséquence, il ne faut jamais comparer des boues à partir de l'indice de Mohlman. De plus, si une liqueur mixte décante mal, l'interface eau claire-boue n'est pas forcément discernable visuellement. Dans ce cas, aucune valeur diagnostic ne doit être à la valeur trouvée. En outre, cet indice varie en fonction de la charge massique de l'usine de dépollution.

La mise en place d'un autre indice était nécessaire pour s'affranchir de l'ensemble des problèmes de la mesure d'IM. L'indice de boue noté IB a été préconisé par Kalbskopf (DSVI : Diluted Sludge Volume Index) pour éliminer de l'influence de la concentration en réalisant des dilutions avec l'eau traitée.
Cette procédure permet d'obtenir des V_{30} d'une valeur comprise entre 200 et 250 mL synonyme d'indépendance de la décantation vis à vis de la concentration. L'indice de boues permet de comparer l'aptitude à la sédimentation des boues de différentes stations d'épuration.
De plus, il caractérise l'aspect quantitatif de la boue. La valeur de l'indice de boue est constante pour une même station si celle-ci est en faible charge. Dès lors, toute variation du V_{30} est corrélée à celle de la concentration en MS et ce dans le même sens. La connaissance de la teneur des matières sèches est facilement accessible sans autre matériel qu'une éprouvette. Le calcul de paramètres de fonctionnement d'une usine de dépollution impliquant la valeur des MS est alors possible : recirculation, volume de boues à extraire et leur âge.

Le dernier indice à considérer est l'indice de boue agitée à 3,5 $g.L^{-1}$ (SSVI 3.5 : Stirred Specific Volume Index). Il s'agit du volume occupé par 1 g de boues après 30 minutes de décantation sous une agitation à 1 tour par minute et pour une concentration de boue égale à 3,5 $g.L^{-1}$. L'avantage de cet indice est de se désolidariser des dimensions de la colonne (éprouvette) utilisée. Le fait d'agiter renforce la fiabilité de la mesure mais en réduit la mise en œuvre. En fait, les résultats les plus proches de la réalité de la décantation sont obtenus pour des concentrations supérieures à 4,3 $g.L^{-1}$. Il est à noter que l'utilisation et la réalisation de cet indice sont extrêmement peu usitées en France.

IM : Indice Mohlman	- 1 L de liqueur mixte*. - Mélanger par retournement. Mettre à l'abri du soleil. - Lire le volume décanté au bout de 30 minutes : V_{30} $IM = \frac{V_{30}}{[MS]_{BA}} = \frac{V_{30}}{[MES]_{BA}}$ en $mL.g^{-1}$
IB : Indice de boue	- 1 volume V de liqueur mixte dilué** pour obtenir un V_{30} inférieur à 250 mL. - Mélanger par retournement. Mettre à l'abri du soleil. - Lire le volume décanté au bout de 30 minutes : V_{30} $IB = \frac{V_{30}corrigé}{[MS]_{BA}} = \frac{V_{30}lu}{[MS]_{BA}} \cdot \frac{1}{dilution}$ en $mL.g^{-1}$
$IB_{3,5}$: Indice de boue agitée à 3,5 $g.L^{-1}$	- 1 L de liqueur mixte* à 3,5 $g.L^{-1}$. - Agitation à 1 $tr.min^{-1}$. - Lire le volume décanté au bout de 30 minutes : V_{30} $IB_{3,5} = \frac{V_{30}}{[MS]_{BA}} = \frac{V_{30}}{[MES]_{BA}}$ en $mL.g^{-1}$

** : prélevée après fonctionnement de 15 min du système d'aération. ** : diluée avec eau traitée*

***Tableau 15** : Mode opératoire et formulation des différents indices*

EXERCICES

2.1 Soient les résultats des essais de dilution réalisés sur une boue biologique :

	Dilutions					
Temps	1000/1000	750/1000	650/1000	500/1000	350/1000	250/1000
5	990	960	890	640	420	310
10	985	905	620	445	290	210
15	970	830	515	380	250	180
20	960	730	450	340	230	160
25	940	670	420	320	210	150
30	930	610	390	300	200	140
45	880	510	340	260	170	120
60	840	450	300	230	150	110

Les ratios indiquent le volume de liqueur mixte versé sur le volume total (650/1000 correspond à 650 mL de boues et 350 mL d'eau traitée). Les valeurs donnent le volume de boues décantées en fonction du temps

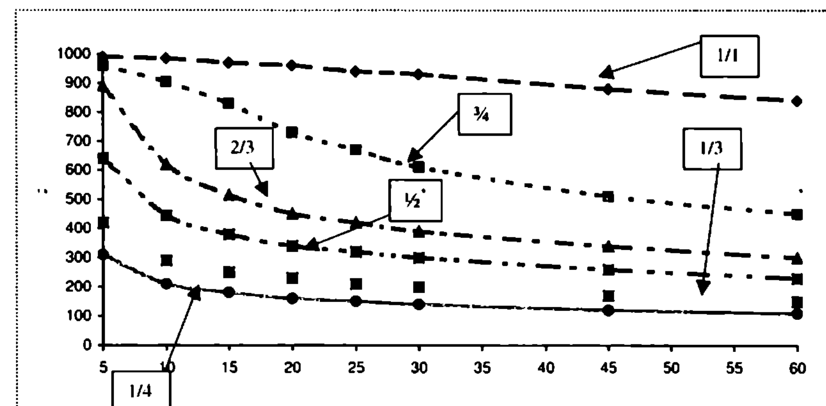
⇨ Tracer les courbes Volume de boues décantées en fonction du temps pour chaque dilution.

⇨ Tracer la courbe Volume de boues décantées en fonction des dilutions au temps égal à 30 minutes soit : V_{30} = f(dilutions).

⇨ Analyser la courbe obtenue. Conclure.

Courbe Volume boues = f(temps) pour les différentes dilutions

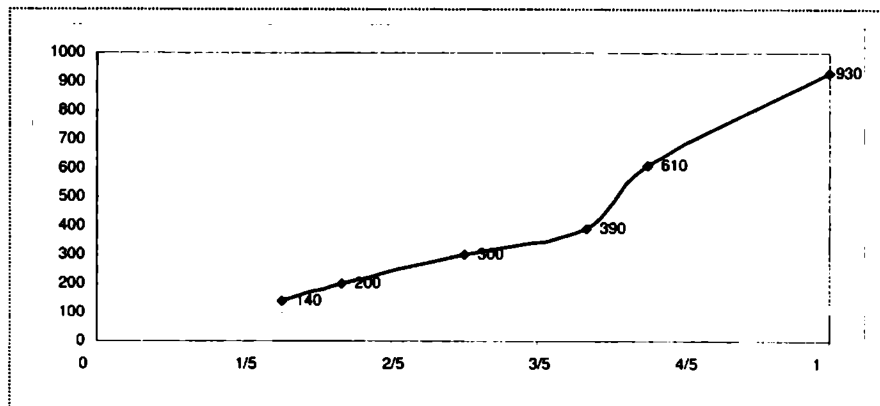
1000/1000	750/1000	650/1000	500/1000	350/1000	250/1000
1/1 (sans)	3/4	2/3	½	1/3	1/4



Courbe Volume boues à 30 min = f(temps) pour les différentes dilutions

Le tableau de valeurs s'établit comme suit

	1000/1000	750/1000	650/1000	500/1000	350/1000	250/1000
Dilution	1/1 (sans)	3/4	2/3	½	1/3	1/4
V_{30} en mL	930	610	390	300	200	140



Cette courbe présente une zone linéaire jusqu'à une valeur de V_{30} égale à 300 mL. Il existe une relation de proportionnalité directe entre le V_{30} et la teneur en MS, soit : $V_{30} = k[MS]$ (ou MES) de la boue. Autrement dit, si la concentration en boues augmente alors V_{30} le fait également linéairement. Dès lors, à condition de respecter un volume de boues décantées après 30 minutes inférieur à 300 mL après dilution et en supposant IB constant, on peut écrire que $[MS] = \frac{V_{30}\text{corrigé}}{IB}$ en $g.L^{-1}$.
Cette simple relation permet de connaître la concentration en boues du bassin d'aération avec une mesure du V_{30}. Pour l'exploitant, la réalisation de cette manipulation en gardant toujours la même dilution lui permet d'appréhender le volume de boues à extraire pour retrouver la valeur initiale du V_{30}.

2.2 Une station d'épuration fonctionne d'une façon optimale si la concentration en MS est de $3{,}5\ g.L^{-1}$ pour un indice de boue égal à $120\ mL.g^{-1}$.

⇨ Calculer la teneur en matières sèches réelles contenues dans le bassin d'aération.

Données : - V_{30} = 265 mL avec dilution au ¼.

Par définition, on a $IB = \frac{V_{30}\text{corrigé}}{[MS]_{réelles}} = \frac{V_{30}}{[MS]_{réelles}} \cdot \frac{1}{\text{dilution}} \Rightarrow [MS]_{réelles} = \frac{V_{30}}{IB} \cdot \frac{1}{\text{dilution}}$

On a donc $[MS]_{réelles} = \frac{265}{120} \cdot 4 = 6{,}6\ g.L^{-1}$ Ce calcul n'est possible que si IB soit constant

---

2.3 On procède à la mesure des MES, MS et MVS sur 3 liquides issus d'une station d'épuration.

	Liquide 1	Liquide 2	Liquide 3
P_0 : tare (filtre/support)	1,394	1,430	X
P_0' : creuset	X	X	75,075
P_1 : après filtration	1,835	1,92	X
P_1' : sans filtration	X	X	86,812
P_2 : après séchage	1,595	1,445	X
P_2' : après séchage	X	X	75,285
P_3 : après calcination	X	X	75,138

Les volumes utilisés sont de 500 mL pour les liquides 1 et 2 et de 50 mL pour le liquide 3. Les poids sont en grammes.

⇨ Donner la nature de chacun des liquides et l'endroit de prélèvement sur la station.

⇨ Calculer les valeurs des MES, MS ou MVS de chacun des liquides.

⇨ Donner l'intérêt de connaître les MES, MS et MVS sur une usine de dépollution.

Nature des liquides - Lieux de prélèvement

Les liquides 1 et 2 correspondent respectivement à l'eau brute et l'eau traitée car on note la présence d'un filtre et d'un volume de 500 mL : on a donc affaire aux MES. Le prélèvement 3 provient du bassin d'aération : il s'agit de liqueur mixte ce qui permet d'obtenir les MS et MVS.

Valeurs des paramètres

Liquide 1 ⇒ $MES_{EB} = \frac{P_2 - P_0}{Vol} = \frac{1{,}595 - 1{,}394}{0{,}500} \cdot 1000 = 402\ mg.L^{-1}$

Liquide 2 ⇒ $MES_{ET} = \frac{P_2 - P_0}{Vol} = \frac{1{,}445 - 1{,}430}{0{,}500} \cdot 1000 = 30\ mg.L^{-1}$

Liquide 3 ⇒ On peut calculer la teneur en MS en $g.L^{-1}$ ainsi que les MVS en pourcentages par rapport aux MS ou en pourcentages par rapport au produit humide.

$\Rightarrow MS_{BA} = \frac{P_2 - P_0}{Vol} = \frac{75{,}285 - 75{,}075}{0{,}050} = 4{,}2\ g.L^{-1}$

$\Rightarrow MVS_{BA}$ en % de $MS = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_0} = \frac{75{,}285 - 75{,}138}{75{,}285 - 75{,}075} = \frac{0{,}147}{0{,}21} = 0{,}7$ soit 70%

Donc on a $\frac{MVS}{MS} = 70\%$

On peut écrire que
- Matières Minérales = $0{,}3 \cdot 4{,}2 = 1{,}26\ g.L^{-1}$
- Matières volatiles (organiques) = $0{,}7 \cdot 4{,}2 = 2{,}94\ g.L^{-1}$

Intérêts

Les MES permettent de faire le bilan de la station d'épuration, soit un rendement d'élimination de 92,5 %. Les MS correspondent à la concentration en boues au niveau du bassin d'aération (voir paragraphe 4.1) et les MVS à la teneur en biomasse (voir paragraphe 4.2).

2.4 Un pot de porcelaine pèse 65,7088g. On y introduit des boues biologiques issues du bassin d'aération. La pesée donne 72,6536g. On sèche à 105°C pendant 8 heures pour obtenir une masse de 65,7568 g. Après passage au four à 500°C, une nouvelle mesure donne 65,7389 g.

➪ Calculer les paramètres correspondant aux différentes pesées.

On pose M_1 = 65,7088 g M_2 = 72,6536 g M_3 = 65,7568 g M_4 = 65,7389 g
MM = Matières minérales MVS = Matières volatiles sèches (organiques)

Calcul des MS

$$\Rightarrow MS_{BA} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} = \frac{65{,}7568 - 65{,}7088}{72{,}6536 - 65{,}7088} = \frac{0{,}048}{6{,}9448} = 0{,}0069$$ soit 0,69 % soit 6,9 g.L^{-1}

Calcul des MVS

$$\Rightarrow MM_{BA} = \frac{M_4 - M_1}{M_3 - M_1} = \frac{65{,}7389 - 65{,}7088}{65{,}7568 - 65{,}7088} = \frac{0{,}0301}{0{,}048} = 0{,}627$$ soit 62,7 %

$\Rightarrow$ MVS = 100 – 62,7 = 37,3 % des MS soit 6,9.0,373 = 2,58 g.L^{-1}

2.5 Soit le tableau de valeurs :

Dilution	$[MS]_{boues}$ en g.L^{-1}	Volume décanté en mL après 30 minutes
0	4	670
¾		570
2/3		515
½		410
1/3		270
1/4		200

➪ Calculer IM en précisant son importance.

➪ Tracer la courbe Volume en fonction de la concentration en boues.

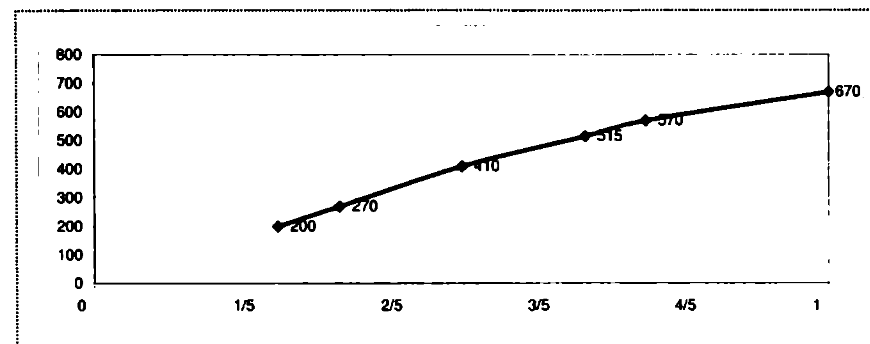
➪ Déterminer IB.

Calcul d'IM

On a par définition $IM = \frac{V_{30}}{[MS]} = \frac{670}{4} = 167{,}5$ mL.g^{-1}.

L'indice de Mohlman correspond au volume occupé par 1 g de boue sèche exprimé en MS ou MES après décantation d'une demi-heure.

Cet IM quantifie l'aspect qualitatif d'une boue, c'est à dire leur aptitude à la décantation. La fourchette de valeurs attendues est comprise entre 80 et 150 mL.g^{-1}. Dans le premier cas, la boue est trop décantable et trop peu pour la 2ème valeur. L'indice de Mohlman obtenu peut être le marqueur du phénomène de bulking ou gonflement des boues en atteignant 400 à 500 mL.g^{-1}.



La zone linéaire est présente pour un V_{30} inférieur à 300 mL. Dans cette partie de la courbe, on a la relation V_{30} = f([MS]).

Calcul d'IB

Il faut prendre un V_{30} inférieur à 300 mL. Il y a donc deux valeurs possibles, à savoir : 200 et 270 mL pour des dilutions respectives au ¼ et au 1/3.

$IB = \frac{V_{30}}{[MS]}\frac{1}{dilution}$ donc $IB_1 = \frac{270}{4}.3 = 202$ mL.g^{-1} et $IB_2 = \frac{200}{4}.4 = 200$ mL.g^{-1}
Les deux valeurs sont tout à fait comparables.

2.6 ➪ Calculer la quantité et le volume de boues à extraire.

Données :
Dimensionnement nominal : - IB = 100 mL.g^{-1} pour V_{30} = 180 mL dilution au 1/3.
Mesures réelles : - V_{30} = 150 mL dilution au ¼ - Volume bassin = 3200 m^3
On considère que $[MS]_{extraites} = 2[MS]_{BA}$.

Calcul MS nominales

On a $IB = \frac{V_{30}\ corrigé}{[MS]_{BA}} \Rightarrow [MS]_{BA} = \frac{V_{30}\ corrigé}{IB} = \frac{180.3}{100} = 5{,}4$ g.L^{-1}

Calcul MS réelles

On a $IB = \frac{V_{30}\ corrigé}{[MS]_{BA}} \Rightarrow [MS]_{BA} = \frac{V_{30} corrigé}{IB} = \frac{150.4}{100} = 6$ g.L^{-1}

Ce calcul n'est possible qu'à la condition d'IB soit constant.

Calcul de la quantité et du volume de boues à extraire

Masse boues à extraire = $vol_{BA}([MS]_{réelles} - [MS]_{optimales})$ = 3200(6 – 5,4) = 1920 kg

On en déduit le volume à extraire = $\frac{masse\ à\ extraire}{[MS]_{extraites}} = \frac{3200}{12} = 267$ m^3

2.7 Une station d'épuration présente les données suivantes :

- Caractéristiques nominales
  - $[MS]_{BA} = 5\ g.L^{-1}$ - $IB = 150\ mL.g^{-1}$ - $V_{30} = 150$ mL dilué au 1/5
  - Volume bassin aération = $3000\ m^3$
- Mesures de l'exploitant
  - $V_{30} = 225$ mL dilué au ¼ - $[MS]_{extraites} = 10{,}5\ g.L^{-1}$
  - Production de boues = $3000\ kg.j^{-1}$

⇨ Calculer la quantité et le volume de boues à extraire.

⇨ Déterminer l'âge de boues en supposant que la quantité de boues à extraire l'est journellement .

Calcul des quantité et volume de boues à extraire

On a $IB = \dfrac{V\ \text{corrigé exploitant}}{[MS]_{réelles}} \Rightarrow [MS]_{réelles} = \dfrac{V\text{corrigé exploitant}}{IB} = \dfrac{225.4}{150} = 6\ g.L^{-1}$

Quantité boues à extraire = $Vol_{BA}([MS]_{réelles} - [MS]_{nominales}) = 3000(6 - 5) = 3000$ kg

Volume boues à extraire = $\dfrac{\text{Quantité boues à extraire}}{[MS]_{extraites}} = \dfrac{3000}{10{,}5} = 285{,}7\ m^3$

Calcul âge de boues

Par définition âge boues = $\dfrac{\text{Quantité boues réelles}}{\text{Quantité boues extraites}} = \dfrac{Vol_{BA}.[MS]_{réelles}}{3000} = \dfrac{3000.6}{3000} = 6$ jours

---

Partie E : Statistiques

Chapitre I

ANALYSE STATISTIQUE D'UNE SERIE DE MESURES

Tout analyste doit avoir pour objectif de fournir un résultat qui donne une estimation correcte de la concentration réelle du produit mesuré dans l'eau. Dans cet objectif, il doit donc être capable d'analyser les résultats qu'il a obtenus. Or toute mesure réalisée est sujette à un certain nombre d'erreurs dues à l'appareil utilisé et aux méthodes mises en œuvre. Les méthodes statistiques interviennent alors pour déceler ces erreurs afin de pouvoir les supprimer ou tout au moins les réduire.

1. DEUX CATEGORIES D'ERREURS

1.1. Justesse et fidélité

Les erreurs de mesure sont essentiellement imputables à deux phénomènes : le manque de justesse d'une part, le manque de fidélité d'autre part.
La justesse exprime la concordance entre le résultat moyen d'une série de mesures et la valeur reconnue comme vraie. Une mesure, ou une série de mesures, est juste lorsque la valeur obtenue est proche de la valeur considérée comme vraie.

Les mesures réalisées sur un même échantillon et dans les mêmes conditions donnent rarement des résultats identiques. Les écarts entre les différents résultats présentent un caractère aléatoire et traduisent la fidélité d'une série de mesures.

La fidélité correspond à la dispersion des résultats obtenus autour d'une valeur moyenne. Une série de mesures sera fidèle lorsque l'ensemble des résultats obtenus sera proche de la valeur moyenne.
Justesse et fidélité n'ont pas de lien direct, par conséquent lorsqu'on réalise une série de mesures, quatre situations peuvent se présenter :

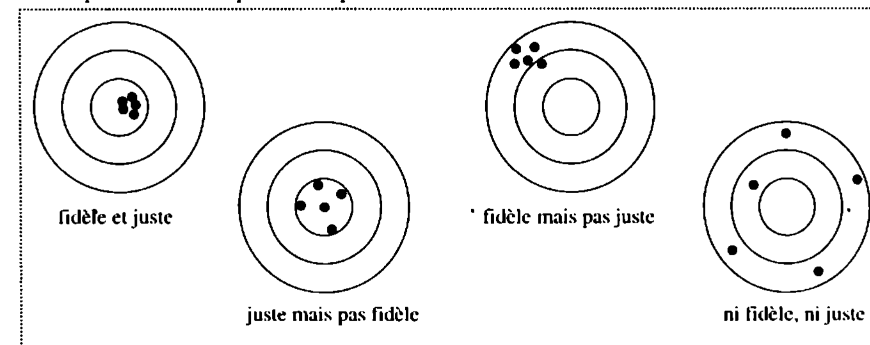


***Figure 1** : Représentation de la justesse et de la fidélité des résultats sous forme de cibles*

1.2. Erreurs systématiques

Un manque de justesse résulte d'une erreur systématique. Cette erreur garde une valeur constante pour toutes les mesures d'une même grandeur, lorsqu'elles sont réalisées dans les mêmes conditions.

Une erreur systématique consisterait à utiliser une balance indiquant 1 gramme alors que le plateau n'est pas chargé. Toutes les mesures réalisées auraient alors 1 gramme de trop.

Les erreurs systématiques peuvent être causées par un mauvais réglage du zéro de l'appareil de mesure, par l'utilisation d'un produit n'ayant pas la composition voulue, ou par l'échantillon prélevé dans la solution analysée.

Nous verrons plus loin des méthodes statistiques permettant de détecter et de corriger ces erreurs systématiques.

1.3. Erreurs aléatoires

Les erreurs aléatoires, qui dépendent d'un grand nombre de causes (erreur de lecture, conditions du moment, manque d'homogénéité du milieu contrôlé), varient d'une mesure à l'autre. Elles font donc qu'une mesure n'est pas exactement répétable et sont à l'origine d'un manque de fidélité.

Un exemple d'erreur aléatoire est la mesure du temps avec un chronomètre, l'erreur vient du temps de réaction de l'expérimentateur au démarrage et à l'arrêt du chronomètre. Ce temps de réaction sera toujours présent mais variera à chaque chronométrage.

Les erreurs aléatoires sont distribuées de façon symétrique par rapport à la valeur moyenne et se trouvent réduites lorsque le nombre de mesures augmente. La loi de distribution normale (ou distribution Gaussienne) est le modèle mathématique qui représente le mieux la répartition des erreurs aléatoires.

Avec ce type de distribution, symétrique par rapport à sa valeur moyenne μ, environ 95% des valeurs appartiennent à l'intervalle $[\mu - 2\sigma ; \mu + 2\sigma]$, où σ est l'écart type de la distribution. L'écart type, paramètre de dispersion, permet de quantifier la fidélité d'une série de mesures.

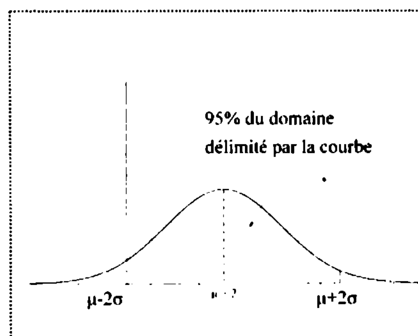


Figure 2a : Distribution normale $\mu = 2$ et $\sigma = 1,2$

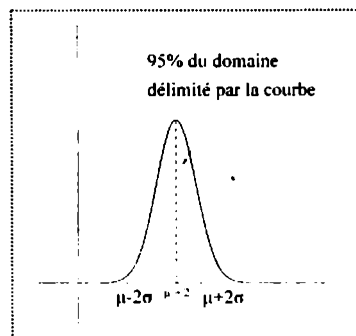


Figure 2b : Distribution normale $\mu = 2$ et $\sigma = 0,4$

Lorsque l'écart type augmente, la courbe s'étale autour de la moyenne. Par conséquent l'intervalle $[\mu - 2\sigma ; \mu + 2\sigma]$ possède une amplitude importante (figure 2a). A l'inverse, lorsque l'écart type diminue, la courbe se resserre autour de la moyenne. L'amplitude de l'intervalle diminue et les valeurs se concentrent davantage autour de la moyenne (figure 2b). Ainsi, un faible écart type est synonyme de fidélité.

1.4. Erreurs de mesure

Les erreurs de mesure sont la somme de l'erreur systématique et des erreurs aléatoires. Elles suivent une répartition normale centrée autour de la valeur moyenne de la série de mesures, comme l'illustre la figure 3.

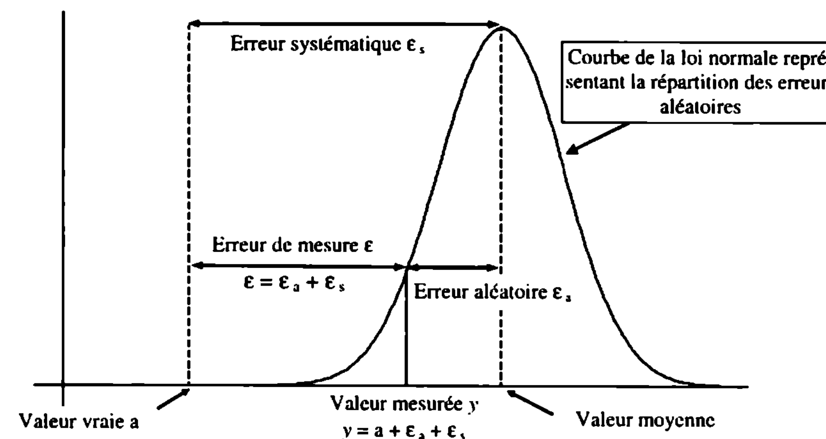


Figure 3 : Représentation des erreurs de mesure

2. ANALYSE D'UNE SERIE DE MESURES

2.1. Recherche de valeurs aberrantes

Il peut arriver dans une série de mesures qu'une valeur paraisse aberrante. Dans ce cas il faut prendre une décision : faut-il éliminer ou conserver cette valeur ? Dans toute décision il y a un risque de se tromper : conserver une valeur aberrante ou éliminer une valeur correcte. Les tests statistiques sont donc un moyen mathématique de prendre une décision tout en maitrisant le risque d'erreur.

Le test Q de Dixon est un test statistique permettant d'analyser la vraisemblance d'une valeur extrême avec un risque donné de se tromper. L'idée est de comparer la valeur la plus éloignée et sa plus proche voisine à l'étendue de la série de mesures.

Avant d'appliquer un test de Dixon, il est nécessaire de ranger les valeurs obtenues lors des mesures dans l'ordre croissant : $x_1 \leq x_2 \leq \ldots \leq x_n$. La valeur aberrante correspond alors soit à x_1 soit à x_n.

Suivant le nombre de mesures n effectuées on calcule le rapport Q_{exp} suivant :

	Valeur aberrante x_1	Valeur aberrante x_n
$3 \leq n \leq 7$	$Q_{exp} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$Q_{exp} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
$8 \leq n \leq 12$	$Q_{exp} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q_{exp} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$
$n > 12$	$Q_{exp} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q_{exp} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

Tableau 1 *: Calcul du quotient expérimental pour le test de Dixon*

Le résultat de Q_{exp} obtenu est alors comparé à la valeur critique $Q(n\ ;\ \alpha)$ donnée dans la table de Dixon (annexe 1) avec un seuil de risque α fixé. Si $Q_{exp} \leq Q(n\ ;\ \alpha)$ on peut conclure, avec un risque d'erreur α, que la valeur considérée n'est pas aberrante.

2.2. Estimation ponctuelle de la moyenne et de l'écart-type

Après avoir éliminé les valeurs aberrantes, une série de mesures peut être résumée par deux paramètres : la moyenne $\overline{x}$ correspondant à une valeur centrale, et l'écart-type $s(x)$ qui lui est un paramètre de dispersion. Moyenne et écart-type ont l'avantage de s'exprimer dans les mêmes unités que les données. Cependant il est plus fréquent d'utiliser la variance $s^2(x)$ à la place de l'écart-type car celle-ci est compatible avec l'addition.

Pour une série de n mesures dont les résultats obtenus sont $x_1, x_2, \ldots, x_n$ on a :

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \text{et} \qquad s^2(x) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2$$

$$\text{ou encore} \qquad s^2(x) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \overline{x}^2.$$

A partir de ces résultats basés sur un échantillon statistique, on peut estimer la valeur moyenne m et la variance σ^2 de la population étudiée. On admet alors que la meilleure estimation ponctuelle de la moyenne m est $\overline{x}$ et que la meilleure estimation ponctuelle de la variance σ^2 est $\frac{n}{n-1} s^2(x)$.

On a donc $m \approx \overline{x}$ et $\sigma^2 \approx \frac{n}{n-1} s^2(x)$

Ces estimations dépendent directement de l'échantillon étudié. Cependant, lorsque le nombre de mesures n augmente, le rapport $\frac{n}{n-1}$ s'approche de 1. En conséquence, la variance de l'échantillon est alors d'autant plus représentative de la variance de la population, et les fluctuations liées à l'échantillon sont alors atténuées.

Comme il l'a été précisé dans le paragraphe 1.3 de ce chapitre, l'écart type et la variance sont des indicateurs numériques de la fidélité d'une méthode. D'un point de vue quantitatif, plus l'écart type et la variance sont proches de 0, plus la méthode est fidèle.
Le tableau ci-dessous précise les notations qui seront utilisées dans toute la suite.

	Echantillon statistique	Population statistique
Effectif	n	N
Moyenne	$\overline{x}$	m
Ecart-type	$s(x)$	σ
Variance	$s^2(x)$	σ^2

Tableau 2 *: Notation préconisée*

2.3. Estimation de la moyenne par intervalle de confiance

Les estimations ponctuelles proposées précédemment dépendent très directement de l'échantillon prélevé au hasard. Il faut donc les accompagner du risque que l'on a de se tromper. Pour cela, on détermine à partir d'un échantillon de moyenne $\overline{x}$, un intervalle de confiance de la moyenne m avec un seuil de risque α (ou un coefficient de confiance $1 - \alpha$) choisi à l'avance.

L'intervalle de confiance de la moyenne au seuil de risque α est alors

$I_c = \left[\overline{x} - t_{(n-1;\alpha)}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\ ;\ \overline{x} + t_{(n-1;\alpha)}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right]$ où $t_{(n-1;\alpha)}$ est la valeur donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et $(n - 1)$ degrés de liberté (annexe 2).

On peut alors affirmer qu'il y a $100(1 - \alpha)$ % de chances que la moyenne m appartienne à l'intervalle de confiance I_c ainsi déterminé.

Le degré de liberté d'une table de loi de probabilité correspond au nombre de valeurs indépendantes nécessaires pour calculer une grandeur statistique. Dans le cas d'un intervalle de confiance, la moyenne $\overline{x}$ étant connue, on perd un degré de liberté. En effet, la n-ième valeur x_n se déduit de la moyenne et des $n - 1$ valeurs précédentes par la relation:

$$x_n = n \times \overline{x} - \sum_{i=1}^{n-1} x_i.$$

2.4. Détection d'une erreur systématique

Afin de détecter une erreur systématique, on réalise n mesures sur une solution de concentration C connue. On calcule alors le rapport $|C - \overline{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma}$ puis on compare le résultat obtenu à la valeur $t_{(n-1;\alpha)}$ donnée par la table de Student (annexe 2) pour le risque d'erreur α et $(n - 1)$ degrés de liberté.

Si $|C - \overline{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} \leq t_{(n-1;\alpha)}$ on pourra conclure qu'au seuil de risque α il n'y a pas d'erreur systématique.

Si au contraire $| C - \overline{x} | \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} > t_{(n-1,\alpha)}$ la différence $C - \overline{x}$ est significative d'une erreur systématique.

Les résultats des mesures obtenues par cette méthode expérimentale devront alors être corrigés par le terme correctif $d = C - \overline{x}$.

S'il a été déterminé auparavant, on peut utiliser l'intervalle de confiance de la moyenne pour déceler une erreur systématique. Si la concentration de référence C appartient à l'intervalle de confiance, on peut conclure qu'il n'existe pas d'erreur systématique.

2.5. Erreurs aléatoires et nombre de mesures

On se place dans le cas où l'erreur systématique éventuelle a été corrigée. Faute de pouvoir supprimer les erreurs aléatoires, on peut les contrôler.

En effet, le terme $t_{(n-1;\alpha)}\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ qui apparaît dans l'intervalle de confiance représente la composante aléatoire de l'erreur. Plus le nombre de mesures augmente, plus la valeur de cette composante diminue. L'erreur aléatoire s'en trouve alors réduite.

Mais cela a un coût et au bout d'un certain nombre de mesures, le gain de précision devient négligeable. Il faut donc déterminer le minimum de mesures à réaliser pour lequel l'intervalle de confiance se trouve réduit de façon significative.

EXERCICES

1.1 Un laboratoire réalise quatre mesures de concentration dans des conditions de répétabilité.
Les résultats obtenus sont 5,285 $mmol.L^{-1}$, 5,220 $mmol.L^{-1}$, 5,275 $mmol.L^{-1}$ et 5,465 $mmol.L^{-1}$.

⇨ Utiliser un test de Dixon pour déterminer si, au seuil de risque 5 %, cette dernière valeur est significativement différentes des autres.

Pour déterminer si une valeur est aberrante par un test de Dixon, on commence par ranger les quatre valeurs dans l'ordre croissant $x_1 = 5{,}220$, $x_2 = 5{,}275$, $x_3 = 5{,}285$ et $x_4 = 5{,}465$.

On calcule $Q_{exp} = \frac{5{,}465 - 5{,}285}{5{,}465 - 5{,}220} \approx 0{,}735$

La valeur critique lue dans la table de Dixon Q(4 ; 0,05) est ≈ 0,765

Puisque $Q_{exp} \leq Q(4 ; 0{,}05)$ la valeur $x_4 = 5{,}465$ n'est pas considérée aberrante.

1.2 Quatre étudiants débutants réalisent à 6 reprises, dans des conditions de répétabilité et de reproductibilité, le dosage d'un même échantillon. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Etudiant	n°1	n°2	n°3	n°4
Volumes mesurés en mL	23,7	23,75	24,05	23,75
	23,65	23,85	23,95	23,85
	23,6	24,05	23,95	23,75
	23,6	23,95	23,9	23,7
	23,5	23,65	24,2	23,75
	23,55	23,6	23,6	23,7

⇨ Pour chaque étudiant, calculer une estimation du volume moyen mesuré et une estimation de l'écart type des mesures.

⇨ Le virage ayant théoriquement lieu pour un volume de 23,80 ml, commenter les résultats de chaque étudiant en terme de justesse et de fidélité.

Le tableau ci-dessous donne, pour chaque étudiant, la moyenne et l'écart-type des mesures réalisées, puis la meilleure estimation de la moyenne et de l'écart type de la population.

Etudiant	n°1	n°2	n°3	n°4
$\overline{x}$	23,60	23,81	23,94	23,75
$s(x)$	0,06	0,16	0,18	0,05
m	23,60	23,81	23,94	23,75
σ	0,07	0,17	0,20	0,05

Interprétation des résultats obtenus en terme de justesse et de fidélité.

Etudiant n°1 : ses résultats sont fidèles mais peu justes

Etudiant n°2 : ses résultats sont justes mais peu fidèles

Etudiant n°3 : ses résultats ne sont ni justes ni fidèles

Etudiant n°4 : ses résultats sont justes et fidèles

1.3 On reprend les séries de mesures réalisées par les étudiants n°1 et n°3 (exercice 1.2).

⇨ Déterminer un intervalle de confiance de la moyenne au seuil de risque 5 %.

⇨ Peut-on affirmer qu'au seuil de risque de 5 %, les mesures réalisées par l'étudiant n°1 contiennent une erreur systématique ? Si oui, quel terme correctif doit-on apporter ?

⇨ Déterminer si, au seuil de risque de 5 %, les mesures réalisées par l'étudiant n°3 contiennent une erreur systématique.

Intervalle de confiance de la moyenne étudiant n°1 : $\overline{x} = 23{,}60$; $\sigma \approx 0{,}07$; $n = 6$; $t_{(5;0{,}05)} \approx 2{,}571$

L'intervalle de confiance est donc : $I_C = [23{,}53 ; 23{,}67]$

Utilisation de l'intervalle de confiance pour détecter une erreur systématique :

Puisque $23{,}80 \notin [23{,}53 ; 23{,}67]$ on a une erreur systématique ⇒ le terme correctif est $d = 0{,}2$.

Détection d'une erreur systématique éventuelle dans les mesures de l'étudiant n°3 :

Dans le cas présent, l'intervalle de confiance n'ayant pas été déterminé, on recherche la présence d'une erreur systématique en calculant $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma}$ et en comparant le résultat obtenu à la valeur $t_{(5\,;\,0,05)}$ lue dans la table de Student (annexe 2).

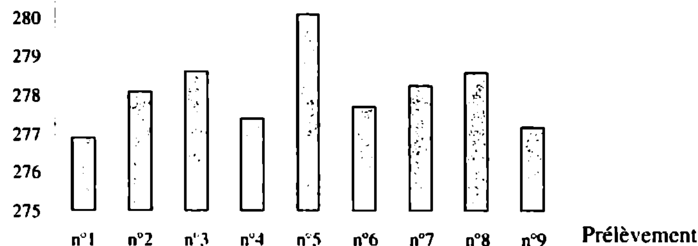
On a ici $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} = |23,8 - 23,94| \times \frac{\sqrt{6}}{0,2} \approx 1,715$ et $t_{(5\,;\,0,05)} = 2,571$.

Puisque $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} \leq t_{(5\,;\,0,05)}$ on peut conclure au seuil de risque de 5% qu'il n'y a pas d'erreur systématique.

1.4 Afin de vérifier l'étiquetage d'une bouteille d'eau minérale, on réalise un dosage sur 9 prélèvements pour déterminer la concentration en Calcium de cette eau. On obtient les résultats suivants.

Prélèvement	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8	n°9
Concentration en mg.L^{-1}	276,91	278,09	278,62	277,38	280,07	277,69	278,25	278,58	277,18

En représentant la série de mesures à l'aide d'un diagramme à barres, on constate que la valeur du 5ème prélèvement semble anormalement élevée.



⇨ Déterminer à l'aide d'un test de Dixon si on conserve ou non cette mesure avec un risque de 5%.

On range les valeurs dans l'ordre croissant et on calcule le rapport $Q_{exp} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$.

Avec les données expérimentales relevées on a : $Q_{exp} = \frac{280,07 - 278,62}{280,07 - 277,18} \approx 0,502$. La table de Dixon (annexe 1) donne $Q(9\,;\,5\%) = 0,512$.

Puisque $Q_{exp} \leq 0,512$ la valeur n'est pas déclarée aberrante au risque 5%, on peut donc la conserver.

1.5 Les 9 dosages réalisés dans l'exercice 1.4 ont donné une concentration moyenne en Calcium égale à 278,09 et une variance $\sigma^2 \approx 0,919$.

⇨ Déterminer alors un intervalle de confiance de la moyenne au seuil de risque 5%.

L'étiquette de ces bouteilles d'eau minérale indique une concentration en Calcium égale à 278,14 mg.L^{-1}.

⇨ A partir des résultats obtenus indiquer si les dosages réalisés comportent une erreur systématique ou non.

Détermination de l'intervalle de confiance de la moyenne

On a réalisé 9 dosages, le degré de liberté qui sera utilisé est donc 8.

Au seuil de risque $\alpha = 0,05$ la table de Student (annexe 2) donne $t_{(8\,;\,0,05)} = 2,306$.

Ainsi $t_{(n-1\,;\,\alpha)} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 2,306 \times \frac{\sqrt{0,919}}{\sqrt{9}} \approx 0,74$.

L'intervalle de confiance de la moyenne est alors $I_c = [277,35\,;\,278,83]$ pour le seuil de risque 5%.

Recherche d'une erreur systématique éventuelle en utilisant l'intervalle de confiance

Puisqu'il a été déterminé précédemment, nous pouvons utiliser l'intervalle de confiance pour rechercher une erreur systématique. Puisque $278,14 \in [277,35\,;\,278,83]$, nous pouvons conclure qu'au seuil de risque de 5% il n'y a pas d'erreur systématique.

Recherche d'une erreur systématique éventuelle lorsque l'intervalle de confiance n'a pas été déterminé

Dans le cas où l'intervalle de confiance n'a pas été déterminé auparavant, on recherche la présence d'erreur systématique en calculant $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma}$.

On compare ensuite le résultat obtenu à la valeur $t_{(8\,;\,0,05)}$ lue dans la table de Student (annexe 2).

On a ici $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} = |278,14 - 278,09| \times \frac{\sqrt{9}}{0,959} \approx 0,156$ et $t_{(8\,;\,0,05)} = 2,306$.

Puisque $|C - \bar{x}| \times \frac{\sqrt{n}}{\sigma} \leq t_{(8\,;\,0,05)}$ on peut conclure au seuil de risque de 5% qu'il n'y a pas d'erreur systématique.

En conclusion, la méthode employée pour cette série de dosages est juste (pas d'erreur systématique) mais peu fidèle puisque $\sigma \approx 0,959$ (valeur éloignée de 0).

1.6 Une eau minérale présente une concentration en Ca^{2+} de 278,14 mg.L^{-1}.

⇨ Déterminer le nombre optimal de mesures à réaliser dans le cas où la variance est $\sigma^2 \approx 0,919$ et le seuil de risque 5%.

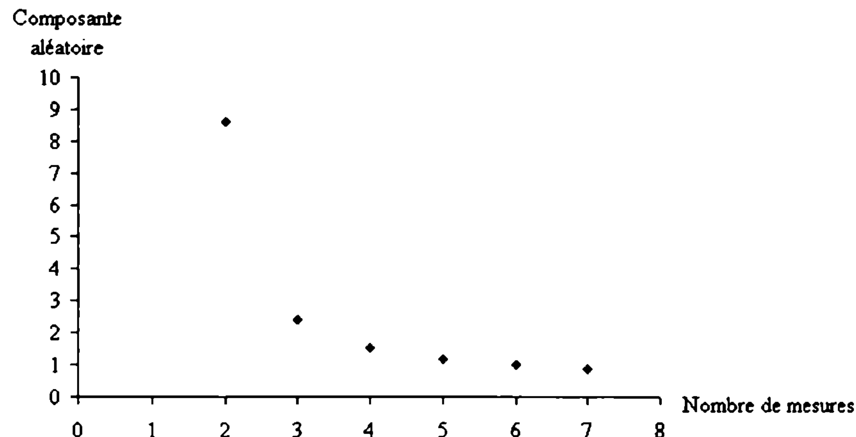
Calcul de la composante aléatoire en fonction du nombre de mesures

Nombre de mesures n	2	3	4	5	6	7
Composante aléatoire $t_{(n-1\,;\,\alpha)} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	8,613	2,382	1,525	1,190	1,007	0,887

Au seuil de risque $\alpha = 0{,}05$ la table de Student (annexe 2) permet d'obtenir $t_{(n-1;\alpha)}$ pour les différentes valeurs de n.

On constate qu'effectivement lorsque le nombre de mesures augmente, la composante aléatoire s'approche de 0. Mais cette diminution n'est pas constante et afin de visualiser les effets du nombre de mesures sur la composante aléatoire, nous allons représenter le nuage de points défini par le tableau précédent.

Le graphe ci-après représente l'évolution de la composante aléatoire en fonction du nombre de mesures réalisées.



En observant ce graphique, on constate que dans le cas présent il est judicieux de réaliser 4 ou 5 mesures pour contrôler la concentration en calcium de cette eau minérale. En effet, au delà de ces valeurs le gain réalisé sur la composante aléatoire n'est plus significatif.

Chapitre II

ANALYSE STATISTIQUE DE PLUSIEURS SERIES

Il arrive qu'un analyste ait à choisir entre deux méthodes, à réaliser plusieurs séries de mesures sur un même échantillon dans des conditions de répétabilité ou encore à comparer ses résultats avec les résultats obtenus par un autre analyste dans des conditions de reproductibilité. Dans ce cas on ne connaît pas la valeur vraie et on souhaite déterminer si les valeurs obtenues doivent être considérées comme significativement différentes ou non.

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, les erreurs de mesure se distribuent suivant une loi normale. Ainsi, on peut utiliser des tests statistiques paramétriques basés sur la loi normale pour répondre à cette problématique.

1. PRINCIPE D'UN TEST STATISTIQUE

Lorsqu'on réalise plusieurs séries de mesures, les résultats obtenus varient d'une série à l'autre : c'est la fluctuation d'échantillonnage.

Un test statistique a pour but de répondre à la question « les écarts observés sont-ils dus aux fluctuations d'échantillonnage ou à une différence réelle ? ». La réponse apportée à cette question n'étant pas une certitude absolue, elle sera assortie d'un risque d'erreur.

Un test statistique est basé sur une hypothèse de départ, appelée hypothèse nulle et souvent notée H_0 ainsi qu'une hypothèse alternative noté H_1.

On détermine alors, en supposant que l'hypothèse de départ H_0 est vraie, dans quel intervalle peut varier la valeur du paramètre étudié sur la seule considération du hasard de l'échantillonnage.

Reste ensuite à décider si, au risque d'erreur que l'on s'est fixé, on accepte l'hypothèse H_0 ou si on la refuse, auquel cas on accepte l'hypothèse alternative. Cette décision se fait à partir de la série de mesure réalisée.

Les tests statistiques abordés ici porteront sur les moyennes et variances des séries de mesures.

2. COMPARAISON DE DEUX SERIES DE MESURES

2.1. Test d'égalité de deux variances

Afin de comparer la fidélité de deux séries de mesures indépendantes, on réalise un test F de Fisher. Ce test permet de déterminer s'il existe ou non une différence significative entre les deux variances. On notera σ_1^2 la variance d'une première série de n_1 mesures et σ_2^2 la variance d'une seconde série de n_2 mesures.

On considère l'hypothèse nulle H_0 : « $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ »

L'hypothèse alternative est alors H_1 : « $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ »

Dans ce test on compare le rapport des deux variances, la plus grande variance divisée par la plus petite, à une valeur critique donnée par la table de Fisher-Snédécor (annexe 3).

Si $\sigma_1^2 \geq \sigma_2^2$, on calcule le rapport $F_{exp} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$. On compare ensuite la valeur obtenue à la valeur critique $F_\alpha(n_1 - 1 ; n_2 - 1)$ lue dans la table de Fisher-Snédécor (annexe 3) où α est le seuil de risque.

Si $F_{exp} \leq F_\alpha(n_1 - 1 ; n_2 - 1)$ on accepte H_0 au seuil de risque α. On considère donc qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux variances.
Dans le cas contraire, on refuse H_0 et on accepte H_1 au seuil de risque α. Il y a alors une différence significative entre les deux variances.

Lorsque $\sigma_1^2 \leq \sigma_2^2$, on calcule le rapport $F_{exp} = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2}$ que l'on compare ensuite à la valeur critique $F_\alpha(n_2 - 1 ; n_1 - 1)$.

Lorsqu'on réalise un test de Fischer, il n'est pas nécessaire que les deux séries aient le même nombre de mesures.

2.2. Test d'égalité de deux moyennes

Ce test bilatéral, appelé aussi test de Student, permet de déterminer s'il existe ou non une différence significative entre la moyenne m_1 d'une première série de n_1 mesures et la moyenne m_2 d'une seconde série de n_2 mesures.

Là encore, pour utiliser le test de Student il n'est pas nécessaire que les deux séries aient le même nombre de mesures. En revanche, avant de pratiquer un test de Student, il faut toujours s'assurer qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux variances.

Dans ce test, on considère l'hypothèse nulle H_0 : « $m_1 = m_2$ »
L'hypothèse alternative est alors H_1 : « $m_1 \neq m_2$ »

On calcule : $d = | m_1 - m_2 |$ et $\sigma(d) = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$

On compare ensuite le quotient $\frac{d}{\sigma(d)}$ à la valeur $t_{(n_1 + n_2 - 2 ; \alpha)}$ donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et $(n_1 + n_2 - 2)$ degrés de liberté (annexe 2).

Si $\frac{d}{\sigma(d)} \leq t_{(n_1 + n_2 - 2 ; \alpha)}$ on accepte l'hypothèse H_0, ce qui signifie que l'on peut considérer au seuil de risque α que les moyennes sont égales.

Dans le cas contraire l'hypothèse H_0 est rejetée. On accepte alors l'hypothèse H_1, ce qui signifie qu'au seuil de risque α, les moyennes sont significativement différentes.

3. COMPARAISON DE PLUSIEURS SERIES DE MESURES

3.1. Test d'homogénéité des variances

Lorsque k séries ($k > 2$) de n mesures sont réalisées dans des conditions de répétabilité et que l'on souhaite calculer l'écart type de répétabilité, il est nécessaire de vérifier l'homogénéité des variances obtenues.

Attention ici car contrairement aux deux tests précédents, il est nécessaire lorsqu'on teste l'homogénéité des variances que chaque série comporte le même nombre de mesures.

Le test de Cochran décrit ci-après permet de déceler les valeurs aberrantes en termes de dispersion afin de les éliminer.

Dans ce test, on considère l'hypothèse nulle H_0 : « les variances sont homogènes »
L'hypothèse alternative est alors H_1 : « les variances ne sont pas homogènes »

On commence par calculer la variance σ_j^2 de chaque série de mesures, et on note σ_{max}^2 la variance la plus élevée de l'ensemble.

On définit alors S, somme des variances σ_j^2, c'est à dire $S = \sum_{j=1}^{k} \sigma_j^2$, puis on calcule le coefficient du test, $C_{test} = \frac{\sigma_{max}^2}{S}$.

On compare ce résultat à la valeur $C_{(\alpha ; k ; n - 1)}$ donnée par la table de Cochran (annexe 4) pour le risque d'erreur α.

Si $C \leq C_{(\alpha ; k ; n - 1)}$ on accepte l'hypothèse nulle H_0 et on déclare les variances homogènes. Dans le cas contraire on refusera l'homogénéité des variances et la série de mesures donnant la variance la plus élevée sera rejetée.

3.2. Test de Grubbs

L'objectif du test de Grubbs est de déterminer si les moyennes calculées sur chaque série de mesure s'éloignent ou non de façon significative de la moyenne de l'ensemble.

On réalise k séries de n mesures, on note m_j la moyenne de chaque série et m la moyenne des moyennes : $m = \frac{1}{k}\sum_{j=1}^{k} m_j$.

On calcule ensuite la meilleure estimation ponctuelle de l'écart type des moyennes (chapitre 1 paragraphe 2.2) : $s = \sqrt{\frac{1}{k-1}\sum_{j=1}^{k}(m_j - m)^2}$.

Il existe alors deux situations à envisager : comparaison entre la plus grande moyenne et la moyenne de l'ensemble ou comparaison entre la plus petite moyenne et la moyenne de l'ensemble.

Pour déterminer si la plus grande moyenne m_{max} est une valeur aberrante, on compare le rapport $G_{test} = \frac{m_{max} - m}{s}$ à la valeur limite de G pour les k séries de mesures et au risque considéré donnée par la table de Grubbs (annexe 5).

Si G_{test} est supérieur à cette valeur limite, on conclut que la moyenne la plus élevée est aberrante et on supprime les mesures relatives à cette moyenne. Sinon la valeur moyenne est acceptée et considérée comme cohérente avec les autres moyennes.

Pour tester la moyenne la plus faible m_{min}, on calcule le rapport $G_{test} = \frac{m - m_{min}}{s}$ que l'on compare à la valeur limite de G au risque considéré dans la table de Grubbs (annexe5).
Si G_{test} est supérieur à cette valeur limite, on conclut que la moyenne la plus faible est aberrante.

Le test de Grubbs ne permet de tester qu'une moyenne à la fois. Pour tester plusieurs moyennes, il faut réaliser le test de manière répétitive après avoir éliminé la valeur atypique de l'étape précédente.

3.3. Test d'homogénéité des moyennes

Contrairement au test de Grubbs qui ne permet de travailler que sur les moyennes extrêmes, le test d'homogénéité des moyennes considère les moyennes dans leur ensemble. Le principe est de comparer la dispersion des moyennes de chaque série (variance intergroupe) à la dispersion au sein de chaque série (variance intragroupe).

Pour cette raison, on parle aussi d'analyse de la variance (ou test ANOVA de l'anglais Analysis Of Variance).

Dans ce test, on considère l'hypothèse nulle H_0 : « les moyennes sont homogènes »

L'hypothèse alternative est alors H_1 : « les moyennes ne sont pas homogènes »

On considère k séries contenant le même nombre n de mesures et dont on a vérifié l'homogénéité des variances.

On note σ_j^2 la variance de chaque série de mesures, m_j la moyenne de chaque série, et m la moyenne de ces moyennes.

On calcule la variance intragroupe $\sigma_{intra}^2 = \frac{1}{k}\sum_{j=1}^{k} \sigma_j^2$, ce qui correspond à la moyenne des variances.

On calcule la variance intergroupe $\sigma_{inter}^2 = \frac{n}{(k-1)}\sum_{j=1}^{k} (m_j - m)^2$, ce qui correspond à la variance des moyennes.

On compare ensuite le rapport $F_{test} = \frac{\sigma_{inter}^2}{\sigma_{intra}^2}$ à la valeur critique $F_\alpha\ (k-1\ ;\ nk-k)$ lue dans la table de Fisher-Snédécor (annexe 3) pour le risque α voulu.

Si F_{test} est inférieur à la valeur lue dans la table, on accepte l'hypothèse nulle H_0 et on déclare les moyennes homogènes.

Dans le cas contraire, on rejette l'hypothèse d'homogénéité des moyennes. Reste ensuite à observer les valeurs des moyennes pour déterminer celle qui diffère significativement des autres.

EXERCICES

2.1 Le pH a été mesuré dans deux types de solutions chimiques A et B. Dans la solution A, six mesures ont été faites, avec un pH moyen de 7,52 et un écart-type de 0,024. Dans la solution B, cinq mesures ont été faites, avec un pH moyen de 7,49 et un écart-type de 0,032.

⇨ En utilisant un test d'égalité des variances, déterminer si, au seuil de risque 5 %, il existe une différence significative entre les deux variances.

⇨ Déterminer si, au seuil de signification de 95 %, les deux solutions ont des pH différents.

Test d'égalité des variances utilisé pour déterminer si les variances sont significativement différentes ou non.

hypothèse nulle H_0 : « $\sigma_A^2 = \sigma_B^2$ »

hypothèse alternative H_1 : « $\sigma_A^2 \neq \sigma_B^2$ »

$\sigma_A^2 \approx 0{,}000576$ $n_A = 6$ $\sigma_B^2 \approx 0{,}001024$ $n_B = 5$

on calcule $F_{exp} = \frac{0{,}001024}{0{,}000576} \approx 1{,}78$

valeur critique lue dans la table de Fisher-Snédécor $F_{0,05}\ (4\ ;\ 5) \approx 5{,}19$

puisque $F_{exp} \leq F_{0,05}\ (4\ ;\ 5)$ on accepte l'hypothèse H_0, c'est à dire qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux variances.

Test d'égalité des moyennes pour déterminer si les pH des deux solutions sont significativement différents ou non.

hypothèse nulle H_0 : « $m_A = m_B$ »

hypothèse alternative H_1 : « $m_A \neq m_B$ »

$d = 0{,}03$ $\sigma(d) \approx 0{,}017$

on calcule $\frac{d}{\sigma(d)} \approx \frac{0{,}03}{0{,}017} \approx 1{,}765$

valeur critique lue dans la table de Student $t_{(9\ ;\ 0,05)} \approx 2{,}262$

puisque $\frac{d}{\sigma(d)} \leq t_{(9\ ;\ 0,05)}$, on accepte l'hypothèse H_0, c'est à dire qu'il n'existe pas de différence significative entre les pH des deux solutions.

2.2 En se plaçant dans des conditions de répétabilité, un analyste réalise deux séries de dosages du Calcium dans une eau minérale.
Pour la première série, réalisée sur 9 échantillons, il obtient une moyenne m_1 de 278,09 mg.L^{-1} et une variance σ_1^2 égale à 0,919.
Pour la seconde série, réalisée sur 5 échantillons, il obtient une moyenne m_2 de 277,97 mg.L^{-1} et une variance σ_2^2 égale à 0,515.

⇨ Réaliser un test de Fisher sur les variances puis un test de Student sur les moyennes pour déterminer si, au seuil de risque 5%, les résultats obtenus sont significativement les mêmes.

Test de Fischer sur les variances.

hypothèse nulle H_0 : « $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ »

hypothèse alternative H_1 : « $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ »

On calcule la valeur $F_{exp} = \dfrac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \approx 1{,}78$

Valeur critique $F_{0,05}\,(8\,;\,4) \approx 6{,}04$ lue dans la table de Fisher-Snédécor (annexe 3).

Puisque $F_{exp} \leq 6{,}04$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5% il n'y a pas de différence significative entre les deux variances.

Test de Student sur les moyennes.

Puisqu'il n'existe pas de différence significative entre les variances, on peut comparer les moyennes à l'aide d'un test de Student.

hypothèse nulle H_0 : « $m_1 = m_2$ »

hypothèse alternative H_1 : « $m_1 \neq m_2$ »

on calcule les valeurs $d = |m_1 - m_2| = 0{,}12$ et $\sigma(d) = \sqrt{\dfrac{\sigma_1^2}{n_1} + \dfrac{\sigma_2^2}{n_2}} \approx 0{,}453$. le rapport $\dfrac{d}{\sigma(d)} \approx 0{,}265$ étant inférieur à la valeur critique $t_{(12\,;\,0{,}05)} \approx 2{,}179$ lue dans la table de Student (annexe 2), on peut conclure qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux moyennes.

On peut donc conclure qu'au seuil de risque 5%, les deux séries de résultats sont significativement les mêmes.

2.3 On réalise cette fois, dans des conditions de répétabilité, 6 séries de 9 dosages du Calcium dans une eau minérale. Les différents résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Série	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6
Moyenne	278,09	277,97	278,13	278,27	279,07	277,82
Variance	0,919	0,515	0,920	0,836	0,372	0,677

⇨ Peut-on affirmer au seuil de risque 5% que les variances de ces 6 séries de mesures sont homogènes ?

Test de Cochran pour vérifier l'homogénéité des variances des 6 séries de mesures.

hypothèse nulle H_0 : « les variances sont homogènes »

hypothèse alternative H_1 : « les variances ne sont pas homogènes »

d'après les résultats du tableau on a $\sigma_{max}^2 = 0{,}920$ et $S = \sum_{j=1}^{6} \sigma_j^2 = 4{,}239$.

on calcule $C_{test} = \dfrac{\sigma_{max}^2}{S} \approx 0{,}217$

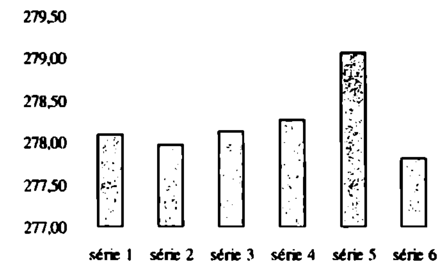
valeur critique $C_{(0,05\,;\,6\,;\,8)} = 0{,}382$ donnée par la table de Cochran (annexe 4)

Puisque $C_{test} < C_{(0,05\,;\,6\,;\,8)}$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5% les variances sont homogènes.

2.4 On reprend le contexte et les données de l'exercice 2.3.

On représente, sous forme de diagramme à barres, la moyenne de chaque série. Ce diagramme est donné ci-après.

En observant la figure, on constate que la moyenne de la série n°5 semble plus élevée que les autres.



⇨ Déterminer à l'aide un test de Grubbs sur la valeur maximale s'il faut conserver cette série ou non.

Test de Grubbs pour vérifier si la valeur maximale est aberrante ou non.

moyenne m des moyennes : $m = 278{,}23$

estimation de l'écart type s des moyennes : $s \approx 0{,}441$.

on calcule le rapport $G_{test} = \dfrac{m_{max} - m}{s} \approx 1{,}916$

valeur limite $G_{lim} \approx 1{,}822$ lue dans la table de Grubbs (annexe 5)

Puisque $G_{test} > G_{lim}$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5%, la moyenne de la série n°5 est aberrante et on supprime alors toutes les mesures de cette série.

2.5 Après avoir éliminé les données de la série aberrante, on conserve les résultats des séries n°1, n°2, n°3, n°4 et n°6 de l'exercice 2.4

Série	n°1	n°2	n°3	n°4	n°6
Moyenne	278,09	277,97	278,13	278,27	277,82
Variance	0,919	0,515	0,920	0,836	0,677

⇨ Vérifier l'homogénéité des variances au seuil de risque 5% de ces 5 séries de mesures.

⇨ Utiliser un test de Grubbs pour vérifier qu'au seuil de risque 5%, il ne figure plus de valeur aberrante dans ces séries de mesures.

⇨ Vérifier l'homogénéité des moyennes de ces résultats par un test ANOVA au risque 5 %.

Test de Cochran pour vérifier l'homogénéité des variances.

hypothèse nulle H_0 : « les variances sont homogènes »

hypothèse alternative H_1 : « les variances ne sont pas homogènes »

on a $\sigma_{max}^2 = 0{,}920$ et $S = \sum_{j=1}^{6} \sigma_j^2 = 3{,}867$.

on calcule $C_{test} = \frac{\sigma_{max}^2}{S} \approx 0{,}238$

valeur critique $C_{(0{,}05\,;\,5\,;\,8)} = 0{,}439$ donnée par la table de Cochran (annexe 4)

Puisque $C_{test} < C_{(0{,}05\,;\,5\,;\,8)}$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5% les variances sont homogènes.

Test de Grubbs mené sur les valeurs extrêmes pour éliminer les valeurs aberrantes éventuelles.

moyenne m des moyennes : $m = 278{,}056$

estimation de l'écart type s des moyennes : $s \approx 0{,}170$

on calcule le rapport $G_{test} = \frac{m_{max} - m}{s} \approx 1{,}259$

valeur limite $G_{lim} \approx 1{,}672$ lue dans la table de Grubbs (annexe 5)

puisque $G_{test} < G_{lim}$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5%, la plus grande moyenne n'est pas aberrante.

on calcule le rapport $G_{test} = \frac{m - m_{min}}{s} \approx 1{,}388$

valeur limite $G_{lim} \approx 1{,}672$ lue dans la table de Grubbs (annexe 5)

puisque $G_{test} < G_{lim}$ on peut conclure qu'au seuil de risque 5%, la plus petite moyenne n'est pas aberrante.

Test ANOVA pour vérifier l'homogénéité des moyennes.

calcul des sommes nécessaires à la détermination des paramètres du test :

Série	1	2	3	4	6	somme
m_j	278,09	277,97	278,13	278,27	277,82	1390,28
$(m_j - m)^2$	0,001156	0,007396	0,005476	0,045796	0,055696	0,11552
σ_j^2	0,919	0,515	0,920	0,836	0,677	3,867

moyenne des moyennes : $m = \frac{1}{k}\sum_{j=1}^{k} m_j = 278{,}056$

variance intragroupe : $\sigma_{intra}^2 \approx 0{,}773$

variance intergroupe : $\sigma_{inter}^2 \approx 0{,}260$

rapport du test : $F_{test} = \frac{\sigma_{inter}^2}{\sigma_{intra}^2} \approx 0{,}336$

valeur critique : $F_{0{,}05}(4\,;\,40) \approx 2{,}61$ lue dans la table de Fisher-Snédécor (annexe 3)

Puisque $F_{test} < F_{0{,}05}(4\,;\,40)$ on peut conclure que les moyennes sont homogènes au seuil de risque 5%.

2.6 On a demandé à 10 laboratoires de réaliser, dans des conditions de reproductibilité, le dosage des phosphates dans une solution *A*. Le dosage de l'échantillon a été réalisé 5 fois par chaque laboratoire, dans des conditions de répétabilité.

L'unité étant le $mmol.L^{-1}$, les résultats sont les suivants :

Laboratoires	Moyennes	Ecart-types estimés
n°1	5,64	0,076
n°2	5,61	0,079
n°3	5,59	0,015
n°4	5,47	0,012
n°5	5,32	0,012
n°6	5,69	0,011
n°7	5,48	0,026
n°8	5,83	0,057
n°9	5,61	0,072
n°10	5,53	0,016

⇨ Utiliser un test de Grubbs pour déterminer si au seuil de risque 5 % les moyennes extrêmes sont aberrantes ou non.

⇨ Tester l'homogénéité des variances de ces 10 laboratoires en utilisant un test de Cochran.

⇨ Peut-on dire qu'au seuil de risque 5 %, les moyennes sont significativement homogènes d'un laboratoire à l'autre (on utilisera ici un test ANOVA) ?

Quelques calculs préliminaires.

$k = 10$ $n = 5$

$m = \frac{1}{10}\sum_{j=1}^{k} m_j = 5{,}577$

$\sum_{j=1}^{k} (m_j - m)^2 = 0{,}17221$

$s \approx 0{,}138$

labo	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
m_j	5,64	5,61	5,59	5,47	5,32
$(m_j - m)^2$	0,00397	0,00109	0,00017	0,01145	0,06605
labo	n°6	n°7	n°8	n°9	n°10
m_j	5,69	5,48	5,83	5,61	5,53
$(m_j - m)^2$	0,01277	0,00941	0,06401	0,00109	0,00221

Test de Grubbs pour la plus grande valeur :

$G_{test} = \frac{m_{max} - m}{s} \approx 1{,}833$

valeur critique lue dans la table de Grubbs G ≈ 2,176

puisque $G_{test} \leq 2{,}176$ la plus grande moyenne n'est pas aberrante

Test de Grubbs pour la plus petite valeur :

$G_{test} = \frac{m - m_{min}}{s} \approx 1{,}862$

valeur critique lue dans la table de Grubbs G ≈ 2,176

puisque $G_{test} \leq 2{,}176$ la plus petite moyenne n'est pas aberrante

Test de Cochran pour vérifier l'homogénéité des variances.

$S = 0{,}022 \qquad C_{test} \approx \frac{0{,}00624}{0{,}022} \approx 0{,}284$

valeur critique lue dans la table de Cochran $C_{(0{,}05\,;\,10\,;\,4)} \approx 0{,}331$

puisque $C_{test} \leq 0{,}331$ on peut considérer que les variances sont significativement homogènes.

Test ANOVA pour vérifier l'homogénéité des moyennes.

$$\sigma^2_{inter} = \frac{5}{9}\sum_{j=1}^{k}(m_j - m)^2 \approx \frac{5}{9} \times 0{,}17221 \approx 0{,}0957$$

$$\sigma^2_{intra} = \frac{1}{10}\sum_{j=1}^{k}\sigma_j^2 \approx \frac{0{,}022}{10} \approx 0{,}0022 \qquad F_{test} = \frac{\sigma^2_{inter}}{\sigma^2_{intra}} \approx 43{,}5$$

valeur critique lue dans la table de Fisher-Snédécor $F_{0{,}05}(9\,;\,40) \approx 2{,}13$

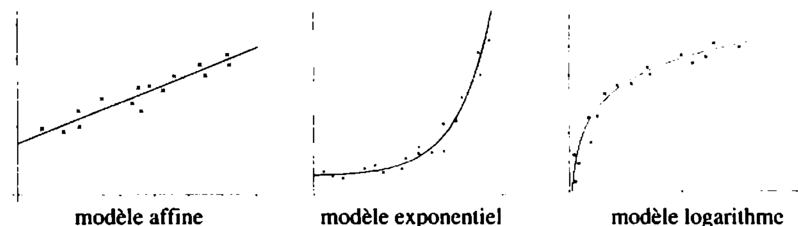
Puisque $F_{test} > 2{,}13$ on refuse l'hypothèse d'homogénéité des moyennes au seuil de risque 5 %. On doit alors accepter l'hypothèse alternative et considérer que les moyennes ne sont pas homogènes.

Chapitre III

ETALONNAGE ET REGRESSION LINEAIRE

1. NOTION D'AJUSTEMENT

De nombreuses techniques d'analyse nécessitent l'élaboration d'une courbe d'étalonnage. Il s'agit alors de trouver un modèle mathématique, c'est à dire une fonction, permettant d'exprimer le signal mesuré y en fonction de la quantité d'analyte x. Le choix du modèle mathématique peut être effectué en fonction d'une théorie (on dit alors que le modèle est un modèle théorique) ou simplement en fonction de l'allure du nuage de points obtenu expérimentalement (on parle alors de modèle empirique). Dans ce dernier cas, la fonction recherchée est telle que sa courbe passe « le plus près possible » du nuage de points.



modèle affine   modèle exponentiel   modèle logarithme

Généralement on transforme le problème de manière à se ramener à un ajustement linéaire. Il suffit pour cela d'utiliser un changement de variables judicieux (par exemple un changement de la forme $z = \log(y)$ lorsque le nuage possède une allure exponentielle).

Il est ensuite possible, sous réserve d'être dans les mêmes conditions expérimentales, d'exploiter la courbe d'étalonnage obtenue. On peut ainsi soit prédire l'intensité du signal connaissant la concentration en analyte, soit estimer la quantité d'analyte nécessaire pour obtenir un signal d'intensité donné.

2. REGRESSION LINEAIRE PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

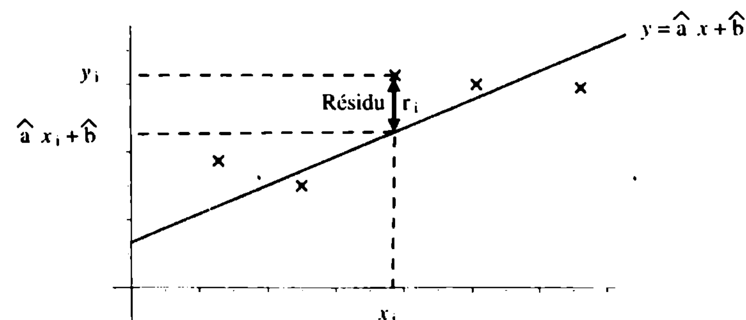


***Figure 1** : Représentation d'un résidu*

La droite d'ajustement $\Delta : y = \hat{a}\, x + \hat{b}$ par la méthode des moindres carrés, correspond à la droite qui minimise la somme des carrés des résidus, un résidu étant l'écart entre un point du nuage et la droite (figure 1).

Pour déterminer une équation de la droite de régression Δ obtenue par la méthode des moindres carrés, on commence par calculer la covariance des variables X et Y :

$$\text{cov}(X\,;\,Y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \times y_i - \bar{x} \times \bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

On démontre alors que la droite $\Delta : y = \hat{a}\, x + \hat{b}$ rend la somme des carrés des résidus $\sum_{i=1}^{n} r_i^{\,2}$ est minimale lorsque $\hat{a} = \dfrac{\text{cov}(X\,;\,Y)}{s^2(x)}$ et $\hat{b} = \bar{y} - \hat{a}\;\bar{x}$.

Attention car ici $s^2(x)$ représente la variance empirique de X et non une estimation de la variance, c'est à dire $s^2(x) = \dfrac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$.

3. ECART TYPE, INTERVALLE DE CONFIANCE SUR LES COEFFICIENTS

La droite de régression obtenue n'est qu'une approximation des mesures réalisées, il est donc nécessaire de donner une indication sur la précision des coefficients obtenus.
On dispose pour cela d'une estimation de l'écart type s des résidus, de l'écart type $s_{\hat{a}}$ de la pente et de celui de l'ordonnée à l'origine $s_{\hat{b}}$.

$$s^2 = \frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2$$ où n est le nombre de mesures réalisées et $\hat{y}_i = \hat{a}\, x_i + \hat{b}$

$$s_{\hat{a}} = \frac{s}{s(x) \times \sqrt{n}} \quad \text{et} \quad s_{\hat{b}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \times \sqrt{1 + \frac{\bar{x}^2}{s^2(x)}}$$

On peut alors déterminer un intervalle de confiance des coefficients au seuil de risque α choisi à l'avance :
Pour la pente on a l'intervalle $I_{\hat{a}} = \left[\hat{a} - t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times s_{\hat{a}}\ ;\ \hat{a} + t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times s_{\hat{a}}\right]$ et pour l'ordonnée à l'origine $I_{\hat{b}} = \left[\hat{b} - t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times s_{\hat{b}}\ ;\ \hat{b} + t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times s_{\hat{b}}\right]$ où $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ est la valeur donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et (n – 2) degrés de liberté (annexe 2).

4. INTERVALLE DE CONFIANCE D'UNE PREDICTION

L'équation de la droite de régression permet de prévoir la valeur attendue y_0 de la variable Y quand l'expérimentateur a fixé la valeur x_0 de X. Il ne s'agit cependant que d'une estimation $\hat{y}_0$ de y_0 puisque les coefficients $\hat{a}$ et $\hat{b}$ ne sont eux-mêmes que des estimations de la pente et du coefficient directeur de la droite théorique. Le résultat obtenu doit donc être assorti d'un intervalle de confiance de y_0 pour un risque α donné.

Estimation de y_0 : $\hat{y}_0 = \hat{a}\, x_0 + \hat{b}$

Intervalle de confiance : $I_C = \left[\hat{y}_0 - t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times S\ ;\ \hat{y}_0 + t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times S\right]$

où $S = s \times \sqrt{1 + \dfrac{1}{n} + \dfrac{(x_0 - \bar{x})^2}{n \times s^2(x)}}$ et $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ est la valeur donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et (n – 2) degrés de liberté (annexe 2).

Comme l'illustre la figure 2 ci-dessous, cet intervalle de confiance est d'autant plus large que x_0 s'éloigne de la moyenne $\bar{x}$. Par conséquent l'extrapolation de la droite loin de la valeur de $\bar{x}$ entraîne une incertitude considérable. De même l'ordonnée à l'origine elle-même est très mal définie lorsqu'elle se trouve loin de l'intervalle expérimental.

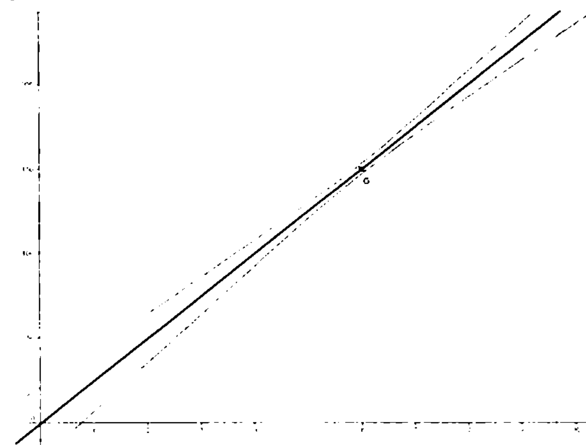


Figure 2 : Représentation de l'intervalle de confiance d'une prédiction

5. ESTIMATION D'UNE ABSCISSE X_0

Réciproquement, il est possible de prévoir la valeur attendue x_0 de la variable X lorsque l'on a déterminé la valeur y_0 de Y. Pour les mêmes raisons que précédemment, l'estimation $\hat{x}_0$ de x_0 doit donc être assortie d'un intervalle de confiance de x_0 pour un risque α donné.
Dans ce cas on réalise une série de k mesures et on prend pour y_0 la moyenne des valeurs obtenues.

Estimation de x_0 : $\hat{x}_0 = \dfrac{y_0 - \hat{b}}{\hat{a}}$

Intervalle de confiance : $I_C = \left[\hat{x}_0 - \dfrac{t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times S}{|\hat{a}|}\ ;\ \hat{x}_0 + \dfrac{t_{(n-2\,;\,\alpha)} \times S}{|\hat{a}|}\right]$

où $S = s \times \sqrt{\dfrac{1}{k} + \dfrac{1}{n} + \dfrac{(\hat{x}_0 - \bar{x})^2}{n \times s^2(x)}}$ et $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ la valeur donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et (n – 2) degrés de liberté (annexe 2).

EXERCICES

3.1 Un relevé statistique sur deux variables x et y a donné les résultats suivants :

x	10	7	12	5	15	12	4	15
y	52	45	67	51	76	56	32	72

⇨ Déterminer une équation de la droite de régression de y en x par la méthode des moindres carrés.

⇨ Représenter le nuage de points de la série et tracer la droite de régression obtenue.

Détermination de l'équation de la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

On calcule les moyennes $\overline{x} = 10$ et $\overline{y} = 56{,}375$ et la variance $s^2(x) = 16$.

x_i	10	7	12	5	15	12	4	15
y_i	52	45	67	51	76	56	32	72
$x_i \times y_i$	520	315	804	255	1140	672	128	1080

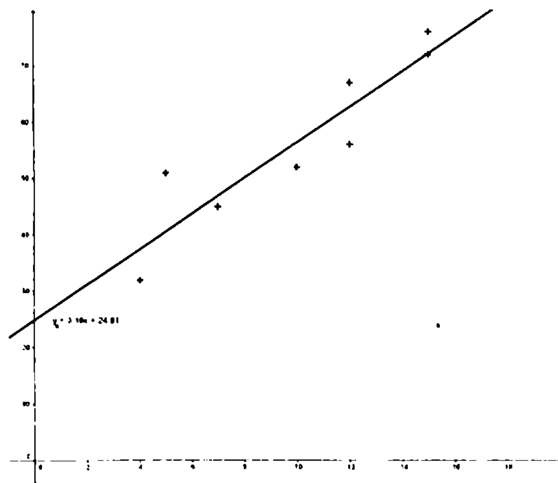
$$\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i = 4914$$

$$\text{cov}(X ; Y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i - \overline{x} \times \overline{y} = \frac{1}{8} \times 4914 - 10 \times 56{,}375 = 50{,}5$$

Les coefficients de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés ont pour valeurs $\hat{a} \approx 3{,}16$ et $\hat{b} \approx 24{,}81$.

On peut alors écrire l'équation de la droite de régression : $y = 3{,}16x + 24{,}81$.

Représentation du nuage de points de la série et de la droite de régression.



3.2 Un relevé statistique sur deux variables x et y a donné les résultats suivants :

x	0	1	2	3	4	5	6
y	4,5	3,3	2,7	2	1,4	1,3	1,1

Comme l'illustre la figure 3 ci-dessous, le nuage de points représentant cette série n'a pas une allure affine, mais une allure exponentielle.

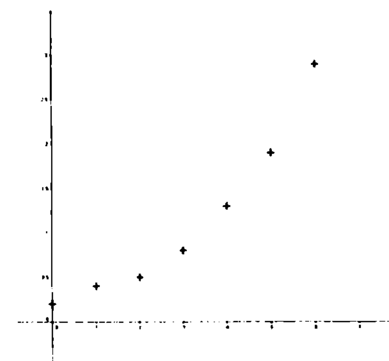


Figure 3 : Représentation du nuage de points de la série (x; y)

⇨ On pose $z = ln(y)$, compléter le tableau de valeurs de la série z en donnant une valeur approchée des résultats au centième près.

x	0	1	2	3	4	5	6
z							

⇨ Déterminer une équation de la droite de régression de z en x par la méthode des moindres carrés.

⇨ En déduire une expression de la variable y en fonction de x.

Valeurs de la variable z.

x	0	1	2	3	4	5	6
z	-1,61	-0,92	-0,69	-0,22	0,26	0,64	1,06

Détermination de l'équation de la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

On calcule les moyennes $\overline{x} = 3$ et $\overline{z} \approx -0{,}21$ et la variance $s^2(x) = 4$.

x_i	0	1	2	3	4	5	6
z_i	-1,61	-0,92	-0,69	-0,22	0,26	0,64	1,06
$x_i \times z_i$	0	-0,92	-1,38	-0,66	1,04	3,2	6,36

$$\sum_{i=1}^{n} x_i . z_i = 7{,}64$$

$$\text{cov}(X\,;Z)=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i.z_i-\overline{x}\times\overline{z}=\frac{1}{7}\times 7{,}64-3\times(-0{,}21)\approx 1{,}72$$

Les coefficients de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés ont pour valeurs $\hat{a}\approx 0{,}43$ et $\hat{b}\approx -1{,}5$.

On peut alors écrire l'équation de la droite de régression : $z = 0{,}43x - 1{,}5$.

Expression de la variable y.

On a posé $z = ln(y)$, par conséquent $y = e^z$.

Puisque $z = 0{,}43x - 1{,}5$ on a donc : $y = e^{0{,}43x-1{,}5}$.

3.3 En vue de réaliser une courbe d'étalonnage donnant la masse volumique µ d'une eau de mer en fonction de sa concentration molaire C en sel, on prépare 5 solutions aqueuses de chlorure de sodium de concentrations différentes. Les données sont regroupées dans le tableau suivant.

Concentration C en mol.L^{-1}	0,00	0,85	1,71	3,42	6,15
Masse volumique µ en kg.L^{-1}	1	1,05	1,16	1,20	1,36

- ⇨ Déterminer une équation de la droite de régression de cette série par la méthode des moindres carrés.
- ⇨ Déterminer un intervalle de confiance, au seuil de risque 5%, des coefficients de la droite de régression obtenue.
- ⇨ La masse volumique moyenne de l'eau de la mer Morte est 1,3 kg.L^{-1}. Déterminer une estimation de la concentration molaire en sel dans l'eau de la mer Morte.
- ⇨ La concentration moyenne en sel de l'océan Atlantique est 0,58 mol.L^{-1}, donner une estimation de la masse volumique de l'eau de l'océan Atlantique. On assortira le résultat d'un intervalle de confiance au seuil de risque 5 %.

Détermination de l'équation de la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

On calcule les moyennes $\overline{x} = 2{,}426$ et $\overline{y} = 1{,}154$ et la variance $s^2(x)\approx 4{,}748$.

x_i (concentration)	0,00	0,85	1,71	3,42	6,15
y_i (masse volumique)	1	1,05	1,16	1,20	1,36
$x_i\times y_i$	0	0,8925	1,9836	4,104	8,364

$$\sum_{i=1}^{n}x_i.y_i = 15{,}3441$$

$$\text{cov}(X\,;Y)=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i.y_i-\overline{x}\times\overline{y}=\frac{1}{5}\times 15{,}3441-2{,}426\times 1{,}154\approx 0{,}269$$

Les coefficients de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés ont pour valeurs $\hat{a}\approx 0{,}057$ et $\hat{b}\approx 1{,}016$.

On peut alors écrire l'équation de la droite de régression : $y = 0{,}057x + 1{,}016$.

Intervalle de confiance des coefficients.

x_i	0,00	0,85	1,71	3,42	6,15
y_i	1	1,05	1,16	1,20	1,36
$\hat{y}_i$	1,016	0,893	1,113	1,211	1,367

estimation de l'écart type des résidus

$$\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2\approx 0{,}0028 \qquad s^2=\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2\approx\frac{1}{3}\times 0{,}0028\approx 0{,}0009$$

$$s=\sqrt{s^2}\approx 0{,}031$$

estimation de l'écart type de la pente $s_{\hat{a}}=\dfrac{s}{s(x)\times\sqrt{n}}=\dfrac{0{,}031}{\sqrt{4{,}748}\times\sqrt{5}}$

$s_{\hat{a}}\approx 0{,}0063$

estimation de l'ordonnée à l'origine $s_{\hat{b}}=\dfrac{s}{\sqrt{n}}\times\sqrt{1+\dfrac{\overline{x}^2}{s^2(x)}}$

$s_{\hat{b}}\approx 0{,}0204$

dans la table de Student (annexe 2) on lit $t_{(3\,;\,0{,}05)}\approx 3{,}182$

intervalle de confiance de $\hat{a}$ au risque 5% : [0,0371 ; 0,0769]

intervalle de confiance de $\hat{b}$ au risque 5% : [0,9510 ; 1,0810]

Concentration en sel dans l'eau de la mer Morte.

On dispose de l'équation de la droite de régression $y = 0{,}057x + 1{,}016$.

la masse volumique moyenne est 1,3 kg.L^{-1}

une estimation de la concentration x_0 est : $\hat{x}_0\approx\dfrac{1{,}3-1{,}016}{0{,}057}\approx 4{,}98$ mol.L^{-1}.

Masse volumique de l'eau de l'océan Atlantique.

On dispose de l'équation de la droite de régression $y = 0{,}057x + 1{,}016$.

la concentration moyenne est 0,58 mol.L^{-1}

une estimation de la masse volumique y_0 est : $\hat{y}_0\approx 0{,}057\times 0{,}58+1{,}016$

$\hat{y}_0\approx 1{,}05$ kg.L^{-1}.

$$S=s\times\sqrt{\frac{1}{k}+\frac{1}{n}+\frac{(\hat{x}_0-\overline{x})^2}{n\times s^2(x)}}\approx 0{,}031\times\sqrt{1+\frac{1}{5}+\frac{(0{,}58-2{,}426)^2}{5\times 4{,}748}}\approx 0{,}036$$

intervalle de confiance de $\hat{y}_0$ au risque 5% : [0,935 ; 1,165]

3.4 Afin d'étalonner un chromatographe, on prépare une série de solutions contenant un pesticide en concentrations 2, 4, 6, 8 et 10 µg.mL^{-1}. On injecte 10µL de chaque solution dans les mêmes conditions expérimentales et on relève les résultats suivants :

Concentration en µg.mL^{-1} (x_i)	2	4	6	8	10
Hauteur du pic (y_i)	51	97	152	198	251

⇨ Déterminer une équation de la droite de régression linéaire de cette série par la méthode des moindres carrés.

⇨ Déterminer un intervalle de confiance, au seuil de risque 5%, des coefficients de la droite de régression obtenue.

⇨ On injecte dans ce chromatographe 10µL d'un échantillon d'eau de rivière dans le but de détecter ce pesticide et de le doser, si présent. L'opération est réalisée trois fois et on obtient une hauteur de pic moyenne de 183,3. Donner un intervalle de confiance au seuil de risque 5% de la concentration de pesticide dans cette eau de rivière.

Détermination de l'équation de la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

On calcule les moyennes $\overline{x} = 6$, $\overline{y} = 149{,}8$ et la variance $s^2(x) = 8$.

x_i	2	4	6	8	10
y_i	51	97	152	198	251
$x_i \times y_i$	102	388	912	1584	2510

$$\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i = 5496$$

$$\text{cov}(X\,;Y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i - \overline{x} \times \overline{y} = \frac{1}{5} \times 5496 - 6 \times 149{,}8 = 200{,}4$$

Les coefficients de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés ont pour valeurs $\hat{a} = 25{,}05$ et $\hat{b} = -0{,}5$.

On peut alors écrire l'équation de la droite de régression : $y = 25{,}05x - 0{,}5$.

Intervalle de confiance des coefficients.

x_i	2	4	6	8	10
y_i	51	97	152	198	251
$\hat{y}_i$	49,6	99,7	149,8	199,9	250
$(y_i - \hat{y}_i)^2$	1,96	7,29	4,84	3,61	1

estimation de l'écart type des résidus

$$\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 = 18{,}7 \qquad s^2 = \frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \frac{1}{3} \times 18{,}7 \approx 6{,}23$$

$$s = \sqrt{s^2} \approx 2{,}50$$

estimation de l'écart type de la pente $s_{\hat{a}} = \dfrac{s}{s(x) \times \sqrt{n}} = \dfrac{2{,}50}{\sqrt{8} \times \sqrt{5}} \approx 0{,}40$

estimation de l'ordonnée à l'origine $s_{\hat{b}} = \dfrac{s}{\sqrt{n}} \times \sqrt{1 + \dfrac{\overline{x}^2}{s^2(x)}} \approx 2{,}62$

dans la table de Student (annexe 2) on lit $t_{(3\,;\,0{,}05)} \approx 3{,}182$

intervalle de confiance de $\hat{a}$ au risque 5% : [23,79 ; 26,31]

intervalle de confiance de $\hat{b}$ au risque 5% : [– 8,83 ; 7,83]

Intervalle de confiance de la concentration en pesticide.

On dispose de l'équation de la droite de régression $y = 25{,}05x - 0{,}5$.

La hauteur moyenne du pic est 183,3 une estimation de la concentration x_0 est :

$$\hat{x}_0 \approx \frac{183{,}3 + 0{,}5}{25{,}05} \approx 7{,}34\ \mu\text{g.mL}^{-1}.$$

On reprend les valeurs $\overline{x} = 6$, $s^2(x) = 8$ et $s \approx 2{,}50$

La hauteur moyenne du pic étant obtenue à partir de 3 mesures, on a k = 3.

$$S = s \times \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(\hat{x}_0 - \overline{x})^2}{n \times s^2(x)}} \approx 2{,}50 \times \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{(7{,}34 - 6)^2}{5 \times 8}} \approx 1{,}90$$

dans la table de Student (annexe 2) on lit $t_{(3\,;\,0{,}05)} \approx 3{,}182$

d'où l'intervalle de confiance de la concentration au risque 5% : I_C = [7,10 ; 7,58].

3.5 Afin de déterminer la teneur en ions nitrates d'un échantillon d'eau, on prépare 5 solutions étalons et on mesure l'absorbance de chaque solution. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Teneur en mg.L^{-1} (x_i)	10	25	50	80	100
Absorbance (y_i)	0,10	0,42	0,70	1,27	1,50

⇨ Déterminer une équation de la droite de régression de cette série par la méthode des moindres carrés.

⇨ Déterminer un intervalle de confiance, au seuil de risque 5%, des coefficients de la droite de régression obtenue.

⇨ Une norme européenne précise que pour une eau potable, la teneur en ions nitrate ne doit pas excéder 50 mg.L^{-1}. A partir de l'échantillon d'eau prélevé, on a réalisé 4 mesures et obtenu les absorbances 0,68 - 0,81 - 0,72 et 0,79. Donner une estimation de la concentration en ions nitrate de cette eau. On assortira le résultat d'un intervalle de confiance au seuil de risque 5 % et on conclura quand à la potabilité de cette eau.

Détermination de l'équation de la droite de régression par la méthode des moindres carrés.

On calcule les moyennes $\overline{x} = 53$, $\overline{y} = 0{,}798$ et la variance $s^2(x) = 1116$.

x_i	10	25	50	80	100
y_i	0,10	0,42	0,70	1,27	1,50
$x_i \times y_i$	1	10,5	35	101,6	150

$$\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i = 298{,}1$$

$$\text{cov}(X\,;Y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i . y_i - \overline{x} \times \overline{y} = \frac{1}{5} \times 298{,}1 - 53 \times 0{,}798 = 17{,}326$$

Les coefficients de la droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés ont pour valeurs $\hat{a} = 0{,}016$ et $\hat{b} = -0{,}025$.

On peut alors écrire l'équation de la droite de régression : $y = 0{,}016x - 0{,}025$.

Intervalle de confiance des coefficients.

x_i	10	25	50	80	100
y_i	0,10	0,42	0,70	1,27	1,50
$\hat{y}_i$	0,135	0,375	0,775	1,255	1,575

estimation de l'écart type des résidus

$\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2 \approx 0{,}0147$ $\quad s^2 = \frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2 = \frac{1}{3} \times 0{,}0147 \approx 0{,}0049$

$s = \sqrt{s^2} \approx 0{,}07$

estimation de l'écart type de la pente $s_{\hat{a}} = \frac{s}{s(x)\times\sqrt{n}} = \frac{0{,}07}{\sqrt{1116} \times \sqrt{5}} \approx 0{,}0009$

estimation de l'ordonnée à l'origine $s_{\hat{b}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \times \sqrt{1 + \frac{\bar{x}^2}{s^2(x)}} \approx 0{,}0588$

dans la table de Student (annexe 2) on lit $t_{(3\,;\,0{,}05)} \approx 3{,}182$

intervalle de confiance de $\hat{a}$ au risque 5% : [0,013 ; 0,019]

intervalle de confiance de $\hat{b}$ au risque 5% : [– 0,212 ; 0,162]

Estimation de la concentration en ions nitrate de cette eau.

On dispose de l'équation de la droite de régression $y = 0{,}016x - 0{,}025$.

L'absorbance moyenne est $\frac{0{,}68 + 0{,}81 + 0{,}72 + 0{,}79}{4} = 0{,}75$.

Une estimation de la concentration x_0 est : $\hat{x}_0 \approx \frac{0{,}75 + 0{,}025}{0{,}016} \approx 48{,}44$ mg.L^{-1}.

On reprend les valeurs $\bar{x} = 53$, $s^2(x) = 1116$ et $s \approx 0{,}07$

L'absorbance moyenne étant obtenue à partir de 4 mesures, on a k = 4.

$$S = s \times \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(\hat{x}_0 - \bar{x})^2}{n \times s^2(x)}} \approx 0{,}07 \times \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(48{,}44 - 53)^2}{5 \times 1116}} \approx 0{,}047$$

dans la table de Student (annexe 2) on lit $t_{(3\,;\,0{,}05)} \approx 3{,}182$

d'où l'intervalle de confiance de la concentration au risque 5% : I_C = [39,09 ; 57,79].

Chapitre IV

TESTS RELATIFS A LA LINEARITE

1. ADEQUATION DU MODELE MATHEMATIQUE

Un modèle mathématique étant choisi, il est toujours nécessaire de le valider. Dans le cas d'une droite de régression, on utilise le coefficient de corrélation $r_c = \frac{\text{cov}(X\,;\,Y)}{s(x)\times s(y)}$.

Ce réel qui prend ses valeurs dans l'intervalle [- 1 ; 1] mesure l'intensité de la relation affine entre les deux variables. Le coefficient de corrélation est parfois remplacé par le coefficient de détermination $r_d = r_c^2$ (qui varie donc entre 0 et 1).

La somme quadratique des résidus étant égale à $s^2(y)\times(1 - r_d)$, l'erreur commise lors d'un ajustement par la méthode des moindres carrés est d'autant plus faible que r_d est proche de 1.

Ainsi, plus le coefficient de détermination est proche de 1 (ou le coefficient de corrélation proche de - 1 ou 1), meilleure est l'équation de la droite de régression.

Cependant, un coefficient de corrélation proche de - 1 ou 1 n'implique pas forcément l'existence d'une relation affine entre les deux variables.

Pour déterminer si, au seuil de risque α, la valeur du coefficient de corrélation r_c est bien significative d'une relation linéaire ou affine, on compare le réel $t = \frac{|r_c| \times \sqrt{n-2}}{\sqrt{1 - r_c^2}}$ à la valeur critique $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ donnée par la table de Student pour le risque d'erreur α et (n – 2) degrés de liberté (annexe 2).

2. TEST DE NULLITE DE LA PENTE

Il est important de tester la nullité du coefficient directeur de la droite de régression obtenue et de s'assurer qu'elle ne résulte pas seulement de la dispersion des résultats. En effet, une pente nulle signifie que la variable aléatoire Y ne varie pas en fonction de X, dans ce cas on dit qu'elles sont indépendantes.

On utilise ici un test de Student : Hypothèse nulle H_0 : « $\hat{a} = 0$ »

Hypothèse alternative : H_1 : « $\hat{a} \neq 0$ »

Si le rapport $\left|\frac{\hat{a}}{s_{\hat{a}}}\right|$ est supérieur à la valeur critique $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ lue dans la table de Student (annexe 2), on refuse H_0 au seuil de risque α et on accepte H_1. Cela signifie donc qu'au seuil de risque α, la pente est significative.

Un autre test équivalent à la condition de non nullité de la pente utilise la table de Fischer-Snédécor et repose sur la comparaison de la variance due à la linéarité et de la variance résiduelle s^2.

On calcule la variance due à la linéarité $s_L^2 = \hat{a}^2 \times \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$.

Si le rapport $\frac{s_L^2}{s^2}$ est supérieur à la valeur critique F_α (1 ; n – 2) lue dans la table de Fisher-Snédécor (annexe 3), on conclut que la pente est significativement différente de 0.

3. TEST DE NULLITE DE L'ORDONNEE A L'ORIGINE

Il arrive fréquemment que la nature d'un phénomène physique se traduise par une fonction linéaire, ce qui implique que sa droite représentative passe par l'origine. Or les erreurs expérimentales commises lors des mesures font qu'une droite de régression ne passe jamais par l'origine. Il faut alors tester si, pour un risque α donné, l'intervalle de confiance de l'ordonnée à l'origine contient ou non la valeur 0. Pour cela on compare $\hat{b}$ à 0 à l'aide d'un test de Student.

L'hypothèse à vérifier est $\hat{b} = 0$, on calcule alors le rapport $\left|\frac{\hat{b}}{s_{\hat{b}}}\right|$ que l'on compare à la valeur critique $t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ lue dans la table de Student (annexe 2). Si $\left|\frac{\hat{b}}{s_{\hat{b}}}\right| \leq t_{(n-2\,;\,\alpha)}$ on considère qu'au seuil de risque α, la droite passe par l'origine.

4. TEST DE COMPARAISON DE DEUX PENTES

Lorsqu'on réalise un étalonnage à partir de deux séries de mesures ou de deux méthodes, lorsqu'on souhaite vérifier l'interférence ou non d'un élément lors d'un étalonnage, on est amené à comparer les pentes de deux droites d'étalonnage. Il existe pour cela un test basé sur la table de Student.

Pour comparer les coefficients directeurs $\hat{a}_1$ et $\hat{a}_2$ respectifs de deux droites, on calcule le rapport $t_{comp} = \frac{|\hat{a}_1 - \hat{a}_2|}{\sqrt{s_{\hat{a}_1}^2 + s_{\hat{a}_2}^2}}$ que l'on compare ensuite à la valeur critique donnée par la table de Student (annexe 2) $t_{(n1+n2-4\,;\,\alpha)}$ où n1, n2 sont le nombre de mesures d'étalonnage de chaque série.

Si $t \leq t_{(n1+n2-4\,;\,\alpha)}$ on considère qu'au seuil de risque α, les deux pentes ne diffèrent pas.

EXERCICES

4.1 Afin d'étalonner un chromatographe pour déterminer la concentration en phosphore, on prépare 6 solutions témoins. Le tableau suivant donne les hauteurs de pics relevées pour différentes concentrations de phosphore :

Concentration en mg.L^{-1}	1	2	4	6	8	10
Hauteur du pic	0,05	0,13	0,35	0,44	0,55	0,83

➪ Calculer le coefficient de corrélation entre la concentration en phosphore et la hauteur du pic lue sur le chromatographe.

➪ Déterminer si au seuil de risque 5%, ce coefficient de corrélation traduit bien une relation affine entre les deux variables.

➪ Pour cette série, la droite de régression obtenue par la méthode des moindres carrés a pour équation $y = 0{,}08x - 0{,}025$. On dispose aussi de $s_{\hat{a}} \approx 0{,}0066$ et $s_{\hat{b}} \approx 0{,}0400$. Réaliser un test de nullité de la pente afin de vérifier que la droite de régression n'est pas uniquement liée à la dispersion des résultats.

➪ Peut-on affirmer qu'au seuil de risque 5 % la droite passe par l'origine ?

Calcul du coefficient de corrélation.

$\bar{x} \approx 5{,}167$ $\bar{y} \approx 0{,}392$ cov (X, Y) ≈ 0,818 $s(x) \approx 3{,}184$ $s(y) \approx 0{,}260$

coefficient de corrélation $r_c = \frac{\text{cov}(X\,;\,Y)}{s(x) \times s(y)} \approx 0{,}988$.

Puisque le coefficient de corrélation est proche de 1, un ajustement affine semble justifié.

Vérification d'une relation affine entre les variables.

On calcule $t = \frac{|r_c| \times \sqrt{n-2}}{\sqrt{1 - r_c^2}} = \frac{0{,}988 \times \sqrt{4}}{\sqrt{1 - 0{,}988^2}} \approx 12{,}79$

On compare cette valeur à la valeur critique $t_{(4\,;\,0{,}05)} \approx 2{,}776$ donnée par la table de Student (annexe 2).

Puisque $t > t_{(4\,;\,0{,}05)}$ on peut conclure que le coefficient de corrélation est significativement différent de 0, et qu'il existe une relation affine entre la concentration et la hauteur du pic.

Test de nullité de la pente.

hypothèse nulle H_0 : « $\hat{a} = 0$ »   hypothèse alternative H_1 : « $\hat{a} \neq 0$ »

Le rapport $\left|\frac{\hat{a}}{s_{\hat{a}}}\right| \approx 12{,}12$ étant supérieur à la valeur critique $t_{(4\,;\,0{,}05)} \approx 2{,}776$ lue dans la table de Student (annexe 2), on refuse H_0 au seuil de risque 5 % et on accepte H_1.

On peut donc conclure que la pente est significativement différente de 0. Cela signifie que les variations observées ne sont pas dues à la dispersion des résultats mais qu'il existe bien une relation entre la concentration en pesticide et la hauteur du pic.

Test de nullité de l'ordonnée à l'origine.

Pour répondre à cette question nous allons réaliser un test de nullité de l'ordonnée à l'origine.

hypothèse nulle H_0 : « $\hat{b} = 0$ »   hypothèse alternative H_1 : « $\hat{b} \neq 0$ »

Le rapport $\left|\frac{\hat{b}}{s_{\hat{b}}}\right| \approx 0{,}625$ étant inférieur à la valeur critique $t_{(4\,;\,0{,}05)}$ lue dans la table de Student, on accepte l'hypothèse H_0 au seuil de risque 5 %.

On peut alors conclure qu'au seuil de risque 5% l'ordonnée à l'origine est nulle. Cela signifie donc que la relation entre la concentration en phosphore et la hauteur du pic est linéaire.

4.2 Dans l'exercice 3.5 du chapitre III, il a été établi à partir du tableau suivant une relation affine entre l'absorbance et la concentration en ions nitrates d'un échantillon d'eau.

Teneur en mg.L^{-1} (x_i)	10	25	50	80	100
Absorbance (y_i)	0,10	0,42	0,70	1,27	1,50

La droite de régression obtenue a pour équation : $y = 0{,}016x - 0{,}025$ avec :

$s_{\hat{a}} = 0{,}0009$ et $s_{\hat{b}} = 0{,}0588$.

➪ Le coefficient directeur de cette droite étant proche de zéro, réaliser un test de nullité de la pente afin de vérifier que la droite de régression n'est pas uniquement liée à la dispersion des résultats.

➪ Utiliser un test de nullité de l'ordonnée à l'origine pour s'assurer qu'au seuil de risque 5 % la droite passe par l'origine.

Test de nullité de la pente.

hypothèse nulle H_0 : « $\hat{a} = 0$ » hypothèse alternative H_1 : « $\hat{a} \neq 0$ »

Le rapport $\left|\frac{\hat{a}}{s_{\hat{a}}}\right| \approx 17{,}78$ étant supérieur à la valeur critique $t_{(3\,;\,0{,}05)} \approx 3{,}182$ lue dans la table de Student (annexe 2), on refuse H_0 au seuil de risque 5 % et on accepte H_1.

On peut donc conclure que la pente est significativement différente de 0. Cela signifie que les variations observées ne sont pas dues à la dispersion des résultats mais qu'il existe bien une relation entre la teneur en ions nitrates et l'absorbance de la solution.

Test de nullité de l'ordonnée à l'origine.

hypothèse nulle H_0 : « $\hat{b} = 0$ » hypothèse alternative H_1 : « $\hat{b} \neq 0$ »

Le rapport $\left|\frac{\hat{b}}{s_{\hat{b}}}\right| \approx 0{,}425$ étant inférieur à la valeur critique $t_{(3\,;\,0{,}05)}$ lue dans la table de Student, on accepte l'hypothèse H_0 au seuil de risque 5 %.

On peut alors conclure qu'au seuil de risque 5% l'ordonnée à l'origine est nulle c'est à dire que la droite passe par l'origine.

4.3 Au printemps, on a réalisé sur 7 échantillons d'eau prélevée dans une rivière un dosage des matières organiques par absorbance UV à 254 nm. A l'automne suivant, on réalise le même dosage sur 9 nouveaux échantillons d'eau de cette rivière.

Ces différentes mesures ont permis de déterminer deux droites de régression linéaire par la méthode des moindres carrés :

Résultats obtenus au printemps : $y = 0{,}026x + 0{,}033$ avec $s_{\hat{a}_1} \approx 0{,}0022$ et n1 = 7

Résultats obtenus à l'automne : $y = 0{,}031x - 0{,}055$ avec $s_{\hat{a}_2} \approx 0{,}0008$ et n2 = 9

La question est maintenant de savoir si, au seuil de risque 5 %, on peut considérer que les deux modèles obtenus sont identiques ou non.

➪ A partir des données précédentes, réaliser un test de comparaison des deux pentes pour conclure.

Test de comparaison des pentes.

hypothèse nulle H_0 : « $\hat{a}_1 = \hat{a}_2$ » hypothèse alternative H_1 : « $\hat{a}_1 \neq \hat{a}_2$ »

on calcule le rapport $t_{comp} = \frac{|\hat{a}_1 - \hat{a}_2|}{\sqrt{s_{\hat{a}_1}^2 + s_{\hat{a}_2}^2}} = \frac{|0{,}026 - 0{,}031|}{\sqrt{0{,}0022^2 + 0{,}0008^2}} \approx 2{,}136$

Puisque $t_{comp} \approx 2{,}136$ est inférieur à la valeur critique $t_{(12\,;\,0{,}05)} \approx 2{,}179$ lue dans la table de Student, on accepte l'hypothèse H_0 au seuil de risque 5 %.

On peut alors conclure qu'au seuil de risque 5% les pentes ne diffèrent pas et que les modèles obtenus au printemps et à l'automne sont identiques.

Annexes

Table de Dixon

n	Seuil de risque		
	10 %	5 %	1 %
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,479	0,554	0,683
9	0,441	0,512	0,635
10	0,409	0,477	0,597
11	0,517	0,576	0,679
12	0,490	0,546	0,642
13	0,467	0,521	0,615
14	0,492	0,546	0,641
15	0,472	0,525	0,616
16	0,454	0,507	0,595
17	0,438	0,490	0,577
18	0,424	0,475	0,561
19	0,412	0,462	0,547
20	0,401	0,450	0,535
21	0,391	0,440	0,524
22	0,382	0,430	0,514
23	0,374	0,421	0,505
24	0,367	0,413	0,497
25	0,360	0,406	0,489

Table de Student

Degré de liberté	Seuil de risque		
	10 %	5 %	1 %
1	6,314	12,706	63,657
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499
8	1,860	2,306	3,355
9	1,833	2,262	3,250
10	1,812	2,228	3,169
11	1,796	2,201	3,106
12	1,782	2,179	3,055
13	1,771	2,160	3,012
14	1,761	2,145	2,977
15	1,753	2,131	2,947
16	1,746	2,120	2,921
17	1,740	2,110	2,898
18	1,734	2,101	2,878
19	1,729	2,093	2,861
20	1,725	2,086	2,845
21	1,721	2,080	2,831
22	1,717	2,074	2,819
23	1,714	2,069	2,807
24	1,711	2,064	2,797
25	1,708	2,060	2,787
26	1,706	2,056	2,779
27	1,703	2,052	2,771
28	1,701	2,048	2,763
29	1,699	2,045	2,756
30	1,697	2,042	2,750
Plus de 30	1,684	1,960	2,576

Table de Fisher-Snédécor
(risque $\alpha = 5\%$)

Numérateur / Dénominateur	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	50	120
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	238,9	241,9	245,9	248,0	251,8	253,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,40	19,43	19,45	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,58	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,70	5,66
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,44	4,40
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,75	3,70
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,32	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,02	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,80	2,75
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,64	2,58
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,51	2,45
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,40	2,34
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,31	2,25
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,24	2,18
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,18	2,11
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,12	2,06
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,31	2,23	2,08	2,01
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,27	2,19	2,04	1,97
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,23	2,16	2,00	1,93
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	1,97	1,90
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,32	2,18	2,10	1,94	1,87
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,30	2,15	2,07	1,91	1,84
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,37	2,27	2,13	2,05	1,88	1,81
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,25	2,11	2,03	1,86	1,79
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,24	2,09	2,01	1,84	1,77
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,82	1,75
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,31	2,20	2,06	1,97	1,81	1,73
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,19	2,04	1,96	1,79	1,71
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,28	2,18	2,03	1,94	1,77	1,70
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,76	1,68
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,08	1,92	1,84	1,66	1,58
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,10	1,99	1,84	1,75	1,56	1,47
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,02	1,91	1,75	1,66	1,46	1,35

Table de Cochran
(risque $\alpha = 5\%$)

Degré de liberté	Nombre de séries de mesures									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
1	0,999	0,967	0,907	0,841	0,781	0,727	0,680	0,639	0,602	0,471	0,389
2	0,975	0,871	0,768	0,684	0,616	0,561	0,516	0,478	0,445	0,335	0,271
3	0,939	0,798	0,684	0,598	0,532	0,480	0,438	0,403	0,373	0,276	0,221
4	0,906	0,746	0,629	0,544	0,480	0,431	0,391	0,358	0,331	0,242	0,192
5	0,877	0,707	0,590	0,507	0,445	0,397	0,360	0,329	0,303	0,220	0,174
6	0,853	0,677	0,560	0,478	0,418	0,373	0,336	0,307	0,282	0,203	0,160
7	0,833	0,653	0,537	0,456	0,398	0,354	0,319	0,290	0,267	0,191	0,150
8	0,816	0,633	0,518	0,439	0,382	0,338	0,304	0,277	0,254	0,182	0,142
9	0,801	0,617	0,502	0,424	0,368	0,326	0,293	0,266	0,244	0,174	0,136

Table de Grubbs

Nombre de séries de mesures	Risque 5 %	Risque 1 %
3	1,153	1,155
4	1,463	1,492
5	1,672	1,749
6	1,822	1,944
7	1,938	2,097
8	2,032	2,221
9	2,110	2,323
10	2,176	2,410
11	2,234	2,485
12	2,285	2,550
13	2,334	2,607
14	2,371	2,659
15	2,409	2,705
16	2,433	2,747
17	2,475	2,785
18	2,504	2,821
19	2,532	2,854
20	2,557	2,884
25	2,663	3,009
30	2,745	3,103
35	2,811	0,178
40	2,866	3,240
45	2,914	3,292
50	2,956	3,336

Détermination de l'alcalinité composite NF T ISO 9963-1

Définition

- Capacité quantitative des milieux aqueux à réagir avec les ions H^+
- A_P : alcalinité composite : titrage jusqu'au pH 8,3 correspondant aux ions OH^- et à la moitié des CO_3^{2-}

Domaine d'application

- Analyse eaux naturelle ou traitée et résiduaires
- De 0,4 à 20 $mmol.L^{-1}$
- Au delà, diminuer le volume de prise d'essai

Réactifs

Solution HCl 0,1 ou 0,02 $mol.L^{-1}$; Phénolphtaléine

Mode opératoire

➔ Volume de prise d'essai de 100 mL noté V_4

➔ Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine

➔ Titrer avec la solution d'HCl 0,1 ou 0,02 M jusqu'au virage de rose à incolore

➔ Noter le volume V_5 d'HCl versé

Expression des résultats

$$A_P = \frac{[HCl]V_5 x1000}{V_4} \text{ en mmol.L}^{-1}$$

Détermination de l'alcalinité totale NF T ISO 9963-1

Définition

- Capacité quantitative des milieux aqueux à réagir avec les ions H^+
- A_T : alcalinité totale : titrage jusqu'au pH 4,4 correspondant aux ions OH^-, CO_3^{2-} et HCO_3^-

Domaine d'application

- Analyse eaux naturelle ou traitée et résiduaires
- De 0,4 à 20 $mmol.L^{-1}$
- Au delà, diminuer le volume de prise d'essai

Réactifs

Solution HCl 0,1 ou 0,02 $mol.L^{-1}$; Indicateur mixte

Mode opératoire

➔ Se réalise sur le même échantillon après le dosage d'A_P (V_4)

➔ Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur mixte

➔ Titrer avec la solution d'HCl 0,1 ou 0,02 M jusqu'au virage de couleur vert-bleu gris

➔ Noter le volume V_6 d'HCl versé

Expression des résultats

$$A_T = \frac{[HCl]V_6 x1000}{V_4} \text{ en mmol.L}^{-1}$$

Dosage de l'ammonium par Nessler NF T 90-015

Principe

- Addition à l'eau à analyser du tartrate double de sodium et de potassium pour éviter la formation d'un louche dû au calcium et au magnésium. La réaction se déroule en présence de KOH ou NaOH, entre le réactif de Nessler et les ions NH_4^+ avec formation d'un composé de coloration jaunâtre (NH_2HgI_3).

Domaine d'application

- Applicable aux eaux dont la $[NH_4^+]$ est supérieure à 0,1 $mg.L^{-1}$.
- Non applicable en présence d'amines aromatiques ou aliphatiques, de chloramines organiques, d'acétone et d'aldéhydes, ni aux eaux colorées, troubles ou chargées en matières organiques.
- Ce n'est pas une méthode de référence de laboratoire.

Réactifs

- Réactif de Nessler (toxique car contient du mercure)
- Tartrate de K^+ et Na^+
- Solution étalon d'azote ammoniacal à 10 $mg.L^{-1}$ de NH_4^+.

Mode opératoire

→ Tableau d'étalonnage

	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution étalon NH_4^+	0	1	2	5	10	15	20	25
Eau	Ajuster à 50 mL							
Solution tartrate	2 mL partout							
Réactif Nessler	2 mL partout							
$[NH_4^+]$ en $mg.L^{-1}$	0	0,2	0,4	1	2	3	4	5

Attendre 10 minutes et lire à 420 nm.

→ Volume de prise d'essai

- 50 mL si $[NH_4^+]$ est inférieure à 5 $mg.L^{-1}$.
- Volume plus faible à ajuster à 50 mL dans le cas de teneur supérieure conformément au tableau d'étalonnage.

Expression des résultats

- Déduire de la courbe d'étalonnage la teneur en azote ammoniacal de l'échantillon et l'exprimer en mg de NH_4^+ par litre.

Dosage de l'ammonium par titrimétrie NF T 90-015-1

Principe

- Entraînement à la vapeur en milieu alcalin de l'ammoniaque libre ou salifiée, puis dosage par titrimétrie avec HCl par un indicateur coloré.

Domaine d'application

- Méthode de dosage adaptée aux concentrations en ammonium exprimées en NH_4^+ supérieures à 4 $mg.L^{-1}$ avec une prise d'essai de 50 mL.

- Perturbations possibles par la présence de composés acides ou basiques volatils (amines ; urée ; etc..).

Réactifs

- $CaCO_3$ solution à 100 $g.L^{-1}$; Acide borique à 10 $g.L^{-1}$
- Indicateur coloré (Tashiro) ; Acide chlorhydrique à 0,1 ou 0,02 M

Mode opératoire

→ Prise d'essai

- Le choix du volume de prise d'essai **soit V_2** est réalisé tel qu'il contienne entre 0,2 et 20 mg de NH_4^+.

→ Dosage

- Introduire la prise d'essai (**V_2**) dans le matras.
- Titrer avec HCl en utilisant de préférence :
- Solution à 0,1 $mol.L^{-1}$ si prise d'essai contient entre 2 et 20 mg d'NH_4^+
- Solution à 0,02 $mol.L^{-1}$ si prise d'essai contient entre 0,2 et 2 mg d'NH_4^+

→ Essai à blanc

- Procéder comme pour la prise d'essai de l'échantillon mais en utilisant de l'eau distillée

Expression des résultats

- La concentration en $mg.L^{-1}$ de NH_4^+ est : $C = \frac{(V_1 - V_0)Tx1000x18}{V_2}$

avec :

- $C = [NH_4^+]$ exprimée en mg NH_4^+ par litre
- V_1 : volume en mL d'HCl utilisé pour le dosage
- V_0 : volume en mL d'HCl utilisé pour l'essai à blanc
- V_2 : volume en mL de la prise d'essai
- T : concentration de l'HCl utilisé en $mol.L^{-1}$
- 18 : masse atomique de l'ammonium

Dosage du chlore par méthode Bunsen

Principe

- Le dichlore est libéré de la solution d'eau de Javel puis réduit par du KI pour libérer I_2 dosé par $Na_2S_2O_3$

Domaine d'application

- Applicable aux solutions d'eau de javel concentrées
- Applicable aux fortes concentrations de Cl_2 (max ≈ 2,5 $g.L^{-1}$)

Réactifs

- Solution KI à 100 $g.L^{-1}$; $Na_2S_2O_3$ à 28 $mmol.L^{-1}$; thiodène

Mode opératoire

➔ 10 mL d'eau de Javel à doser après dilution au 1/100ème **soit V_0**
➔ 20 mL de solution KI à 100 $g.L^{-1}$
➔ 15 gouttes d'acide acétique glacial
➔ Doser par le thiosulfate jusqu'au jaune puis ajouter du thiodène et verser la solution de thiosulfate jusqu'à décoloration **soit V_{EQ}**

Expression des résultats

$[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3^{2-}]V_{EQ}}{V_0}.71$ **en $g.L^{-1}$**
(à multiplier par le facteur de dilution)

Remarque

- L'étalonnage de la solution de thiosulfate est fortement recommandé.

Dosage du chlore libre et total par DPD NF T 90-037

Principe

- En présence de chlore, la DPD (diéthyl-p-phénylènediamine) donne à pH 6,2 – 6,5, une coloration rouge dosable par volumétrie.

Domaine d'application

- Applicable au dosage du chlore libre en faible concentration mais aussi les monochloramines et dichloramines.
- Limite supérieure de dosage : 25 mg $Cl_2.L^{-1}$

Réactifs

- Tampon pH 6,5 ; DPD à 0,1% ; solution Fe^{2+} à 28 $mmol.L^{-1}$

Mode opératoire

Chlore libre
➔ 5 mL de solution tampon pH 6,5 puis 5 mL de réactif à la DPD
➔ 100 mL d'eau à analyser **soit V_0**
➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration par la solution de sels de Mohr **soit V_{EQ}**
Chlore total
➔ Même protocole mais ajouter 1 g de KI avant le titrage

Expression des résultats

$[Cl_2] = 71.\frac{[Fe^{2+}]V_{EQ}}{2V_0}$ **en mg de $Cl_2.L^{-1}$**

Dosage du chlore libre et total par DPD ISO 7393-1

Principe

- Réaction avec la DPD et formation d'un composé rouge à pH entre 6,2 et 6,5 et titrage au moyen de sels de Mohr jusqu'à la disparition de la couleur rouge. Le chlore total est dosé en présence de KI.

Domaine d'application

- Applicable à des concentrations de Cl_2, de 0,0004 à 0,07 $mmol.L^{-1}$, soit de 0,03 à 5 $mg.L^{-1}$ (si [ ] plus élevées ⇒ dilution).

Réactifs

- Solution tampon pH 6,5 ; DPD ; KIO_3 ;
- Solution de Fe^{2+} à 0,056 $mol.L^{-1}$

Mode opératoire

Chlore libre (2 essais)
➔ 5 mL de solution tampon pH 6,5 puis 5 mL de réactif à la DPD
➔ 100 mL d'eau à analyser **soit V_0**
➔ Mélanger et doser immédiatement jusqu'à décoloration par la solution de sels de Mohr à 0,0028 $mol.L^{-1}$ **(noté C_3) soit V_3**
Chlore total
➔ Même protocole mais ajouter 1 g de KI avant le titrage ➔ **soit V_4**

Expression des résultats

- **Libre ➔** $c(Cl_2) = \frac{c_3V_3}{V_0}$ **Total ➔** $c(Cl_2) = \frac{c_3V_4}{V_0}$ **en $mmol.L^{-1}$**

Dosage du chlore total par iodométrie ISO 7393-3

Principe

- Réaction en milieu acide du chlore total avec KI pour libérer I_2 qui est ensuite réduit par un excès connu de $S_2O_3^{2-}$ préalablement ajouté au milieu. Puis titrage du $S_2O_3^{2-}$ non consommé avec iodate de potassium (KIO_3).

Domaine d'application

- Applicable à des concentrations de Cl_2, de 0,01 à 0,21 $mmol.L^{-1}$, soit de 0,71 à 15 $mg.L^{-1}$.

Réactifs

- Solution H_3PO_4 ; KI ; KIO_3 **(soit c_2 = 0,01 $mol.L^{-1}$)**;
- $S_2O_3^{2-}$ **(soit c_1 = à 0,01 $mol.L^{-1}$)**

Mode opératoire

➔ 200 mL d'eau à analyser **soit V_0** dans une fiole de 500 mL
➔ 1 g KI ; 2 mL d'H_3PO_4 ; 10 mL de solution $S_2O_3^{2-}$ **(soit V_4)** puis iotect
➔ Titrer avec la solution de KIO_3 jusqu'à coloration bleue persistant 30 s

soit V_3 le volume de la solution de KIO_3 versé

Expression des résultats

- $c(Cl_2) = \frac{V_4c_1 - V_3c_2}{2V_0}$ **en $mmol.L^{-1}$**

Dosage des chlorures NF ISO 9297

Principe

- Il s'agit d'un dosage direct par précipitation des Cl^- par une solution de nitrate d'argent en présence d'un indicateur chromate de potassium qui en présence d'un excès d'ions Ag^+ forme un précipité rouge.

Domaine d'application

- La gamme de dosage s'étend de 5 à 150 $mg.L^{-1}$ de chlorure et même 400 $mg.L^{-1}$ si on utilise une burette de capacité plus importante ou en diluant l'échantillon.

Réactifs

- $AgNO_3$ solution titrée à 0,02 $mol.L^{-1}$
- Chromate de potassium à 100 $g.L^{-1}$
- Solution étalon de référence de NaCl à exactement 0,02 $mol.L^{-1}$
- Acide nitrique à 0,1 $mol.L^{-1}$ pour ajuster le pH
- Hydroxyde de sodium à 0,1 $mol.L^{-1}$ pour ajuster le pH
- $CaCO_3$ ou $NaHCO_3$ en poudre pour améliorer le pouvoir tampon

Mode opératoire

Echantillon

➔ Volume de prise d'essai de 100 mL **noté V_A**
➔ Ajuster le pH si nécessaire
➔ Ajouter 1 mL de chromate de potassium
➔ Doser avec la solution d'$AgNO_3$ 0,02 M jusqu'à l'apparition couleur brun rougeâtre **noté V_S**
➔ Ajouter 1 goutte de NaCl 0,02 M pour faire disparaître cette coloration

Essai à blanc

➔ Même protocole
➔ **Le volume équivalent est V_B inférieur à 0,2 mL**

Expression des résultats

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_S - V_B).c.f}{V_A} \text{ en mg de } Cl^- . L^{-1}$$

- V_A : volume de prise d'essai (max 100 mL)
- V_B : chute de burette du blanc en mL
- V_S : chute de burette du blanc en mL
- **c** : concentration réelle de la solution titrante d'$AgNO_3$ en $mol.L^{-1}$
- **f** : facteur de conversion (35453 $mg.mol^{-1}$)

Donner le résultat à 1 $mg.L^{-1}$ près, avec seulement 3 chiffres significatifs

Détermination de la DBO_5 NF EN 1899

Principe

➔ Il s'agit d'une méthode de détermination de la DBO dans les eaux par dilution et ensemencement avec suppression de la nitrification.
- Prétraitement de l'échantillon d'eau à analyser et dilution avec différentes quantités d'eau de dilution.
- Incubation à 20°C pour 5 ou 7 jours, obscurité dans flacon entièrement rempli et fermé.
- Détermination $[O_2]$d avant et après incubation.
- Calcul de la masse d'O_2 consommé par litre d'échantillon.

Domaine d'application

- Applicable à la plupart des eaux
- Méthode applicable aux eaux dont la DBO est comprise entre 3 et 6 $mg.L^{-1}$ d'O_2.

Réactifs

- Tampon phosphate pH 7,2 ; $MgSO_4.7H_2O$; $CaCl_2$; $FeCl_3.6H_2O$
- Allyl-thio-urée ; glutamate – glucose

Mode opératoire

Essai

➔ Dans un flacon, introduire :
- Volume d'échantillon préalablement amené à 20 ± 2 °C
- Volume d'eau de dilution ensemencée déterminé.
- 2 mL de solution d'allyl-thio-urée par litre d'échantillon dilué.
- Mélanger doucement afin d'éviter les bulles d'air.

Le taux de dilution doit être tel que :

- $\frac{1}{3}[O_2]\text{initiale} \le [O_2]\text{résiduelle} \le \frac{2}{3}[O_2]\text{initiale}$

Blanc

➔ 2 mg d'allyl-thio-urée dans 1 litre d'eau de dilution ensemencée

La DBO mesurée ne doit pas excéder 1,5 $mg.L^{-1}$ d'O_2 pour cet essai à blanc

Témoin

➔ Réalisé avec solution de glutamate-glucose dans les mêmes conditions que l'essai.

Mesure

➔ Répartir les flacons en 2 séries avec pour chacune d'entre elles 1 flacon de chaque dilution et au moins un blanc.
☞ 1ère série : incubation (n jours ± 4 h) puis mesure $[O_2]$ dissous par iodométrie ou par sonde O_2 à t = 5 jours
☞ 2ème série : mesure $[O_2]$dissous par iodométrie ou sonde à t = 0

Expression des résultats

- La valeur de la DBO_5 de l'échantillon est donnée par l'expression :

$$DBOn = \left[(C_1 - C_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t}(C_3 - C_4)\right]\frac{V_t}{V_e}$$

Avec : - C_3 concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc à t = 0 en $mg.L^{-1}$
- C_4 concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc après n jours en $mg.L^{-1}$
- V_e volume d'échantillon utilisé pour la préparation de la solution d'essai concernée en mL
- V_t volume total de cette solution d'essai en mL

Détermination de la DCO NF T 90-101

Principe

→ Il s'agit de l'oxydation des matières réductrices contenues dans l'eau à analyser par un excès de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu sulfurique, en présence d'argent et de sulfate de mercure à ébullition pendant 2 heures. L'excès de dichromate est dosé par une solution titrée de sels de Mohr.

Domaine d'application

- Applicable à la plupart des eaux
- Limite inférieure de dosage : 30 mg $O_2.L^{-1}$
- Limite supérieure de dosage : 700 mg $O_2.L^{-1}$ (réaliser dilution au-delà)

Réactifs

- H_2SO_4-$AgSO_4$; H_2SO_4 4 M ; $K_2Cr_2O_7$ 0,04 M ; Sels Mohr 0,12 M
- Ferroïne ; acide tétrasulfonique-phtalocyanine de Cu (témoin)

Mode opératoire

Essai

→ 10 mL de prise d'essai d'eau à analyser **soit V_0**

- 0,4 g de $HgSO_4$ + 5 mL de $K_2Cr_2O_7$
- Quelques granules régulateurs d'ébullition – Homogénéiser
- 15 mL d'acide sulfurique-sulfate d'argent en agitant le tube et le refroidissant sous courant d'eau ou dans la glace.
- Mettre le réfrigérant et porter à ébullition pendant 2 heures.
- Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le tube.
- Compléter à environ 75 mL avec de l'eau distillée.
- Titrer l'excès de $K_2Cr_2O_7$ par la solution de sels de Mohr en présence de quelques gouttes de ferroïne : **noter V_2**

Blanc

→ Réalisé avec 10 mL d'eau distillée dans les mêmes conditions que l'essai

→ Noter le volume obtenu : **V_1 avec $V_1 < 0,5$ mL**

Témoin

→ Réalisé avec 10 mL de témoin dans les mêmes conditions que l'essai.

→ Noter le volume obtenu : **V_2**

Expression des résultats

- La valeur de la DCO de l'échantillon est donnée par l'expression :

$$\mathbf{DCO = 8000\,\frac{[Fe^{2+}](V_1-V_2)}{V_0}\ \text{en mg d'}O_2.L^{-1}}$$

- V_0 : Volume de la prise d'essai avant dilution éventuelle
- V_1 : Volume de la chute de burette utilisé pour l'essai à blanc
- V_2 : Volume de la chute de burette utilisé pour la détermination

→ Exprimer le résultat en milligramme par litre le plus proche

Détermination de la dureté totale NF T 90-003

Principe

- Titrage molaire des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec solution EDTA à 0,01 $mol.L^{-1}$ à pH 10 avec indicateur NET

Domaine d'application

- Applicable aux eaux souterraines, de surface et eaux de boisson
- Non adaptée à l'eau de mer (trop forte concentration)
- Limite inférieure de dosage : 0,05 $mmol.L^{-1}$
- Limite supérieure de dosage : 3,6 $mmol.L^{-1}$

Réactifs

- Solution tampon pH 10 ; EDTA 0,01 $mol.L^{-1}$; NET

Mode opératoire

→ Volume de prise d'essai de 50 mL noté V_1

→ Ajouter 4 mL de tampon pH 10

→ Ajouter une pointe de spatule de NET

→ Titrer avec la solution d'EDTA 0,01 M jusqu'à la disparition de toute nuance rouge

→ Noter le volume V_2 d'EDTA versé

Expression des résultats

$[Ca^{2+}+Mg^{2+}]=\frac{[EDTA]V_2}{V_1}.1000$ **en mmol.L^{-1}** à 0,02 $mmol.L^{-1}$ près

Détermination de la dureté calcique NF T 90-016

Principe

- Titrage molaire des ions Ca^{2+} avec solution EDTA à 0,01 $mol.L^{-1}$ à pH 12 avec indicateur Patton-Reeder

Domaine d'application

- Applicable aux eaux souterraines, de surface et eaux de boisson
- Non adaptée à l'eau de mer (trop forte concentration)
- Limite inférieure de dosage : 0,05 $mmol.L^{-1}$
- Limite supérieure de dosage : 2,5 $mmol.L^{-1}$

Réactifs

- Solution tampon pH 12 ; EDTA 0,01 $mol.L^{-1}$; Patton-Reeder

Mode opératoire

→ Volume de prise d'essai de 50 mL noté V_1

→ Ajouter 2 mL de tampon 12

→ Ajouter une pointe de spatule de Patton-Reeder

→ Titrer avec la solution d'EDTA 0,01 M jusqu'à la couleur bleue

→ Noter le volume V_2 d'EDTA vers

Expression des résultats

- $[Ca^{2+}]=\frac{[EDTA]V_2}{V_1}.1000.40,08$ **en mg.L^{-1}**
- $[Ca^{2+}]=\frac{[EDTA]V_2}{V_1}.1000$ **en mmol.L^{-1}**

Dosage du fer par la méthode à la phénanthroline NF T 90-017

Principe

- Le fer est réduit à l'état II par le chlorhydrate d'hydroxylamine et dosé colorimétriquement en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux en présence de phénanthroline-1,10). L'absorbance du complexe ainsi formé est lue à 510 nm.

Domaine d'application

- Cette méthode de dosage est applicable pour des concentrations en fer comprises entre 0,01 et 5 mg.L^{-1}. Pour des teneurs supérieures, il faut procéder à une dilution de l'échantillon.

Réactifs

- Chlorhydrate d'hydroxylamine ; phénanthroline-1-10.
- Acétate d'ammonium acide acétique.
- Etalon fer à 0,1 g.L^{-1}.

Mode opératoire

→ Gamme d'étalonnage

- Préparer une série de solutions étalons en diluant des volumes appropriés de la solution étalon de fer à 50 mL, en vue d'obtenir une série de concentrations en fer correspondant à la teneur présumée en fer de l'échantillon. Ajouter 2 mL d'acétate d'ammonium-acide acétique, 1 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine puis 2 mL de phénanthroline puis 15 min à l'obscurité. Mesurer l'absorbance à 510 nm.

→ Echantillon

- Introduire 50 mL de l'échantillon dans une fiole de 100 mL.

→ Essai à blanc

- Introduire 50 mL d'eau distillée dans une fiole de 100 mL.

Expression des résultats

- Tracer la courbe d'étalonnage avec en abscisse la teneur en fer et en ordonnée les absorbances.
- Calculer la pente f d'après la formule : $f = \frac{\Delta c}{\Delta A}$
- La teneur en fer de l'échantillon en mg par litre est :

$$f(A_1 - A_0) = \frac{V_A + V_B}{V_A} \text{ avec :}$$

- f : pente de la courbe d'étalonnage
- A_1 : absorbance de l'essai
- A_0 : absorbance du blanc
- V_A : volume d'échantillon analysé
- V_B : volume d'acide sulfurique ajouté à l'échantillon

- Arrondir le résultat en suivant le tableau ci après :

Concentration de fer en mg.L^{-1}	Arrondi à x mg.L^{-1} près
Entre 0,01 et 0,1	0,001
Entre 0,1 et 10	0,01
> 10	0,1

Détermination de l'indice permanganate NF EN ISO 8467

Principe

→ Chauffage à ébullition douce dans un bain d'eau bouillante d'un échantillon d'eau en présence d'une quantité connue de $KMnO_4$ et d'acide sulfurique pendant une période connue précise de 10 minutes

→ Réduction d'une partie du $KMnO_4$ par les matières oxydables de l'échantillon d'eau

→ Réduction de l'excès de $KMnO_4$ par l'addition d'oxalate de sodium en excès

→ Titrage en retour de l'excès d'oxalate par le $KMnO_4$

Domaine d'application

- Applicable aux eaux pour la consommation humaine, eaux potables, minérales naturelles, de table, de source et les eaux de piscine.
- Limite inférieure de dosage : 0,5 mg O_2.L^{-1}
- Limite supérieure de dosage : 10 mg O_2.L^{-1} (dilution au-delà)

Réactifs

- Solution $KMnO_4$ 2 mM ; Oxalate de sodium 5 mM ; H_2SO_4 2 M

Mode opératoire

Essai

→ Verser 25 mL (V_5) d'eau à analyser dans un erlen de 250 mL additionné de 5 mL d'H_2SO_4 2M

→ Placer l'erlen dans un bain d'eau bouillante 10 ± 2 minutes

→ Ajouter E_1 = 5 mL de $KMnO_4$ à 2mM

→ Laisser 10 minutes ± 15 secondes à ébullition douce

→ Ajouter V_4 = 5 mL d'oxalate de sodium à 5 mM. Attendre décoloration.

→ Titrer tant que la solution est chaude par $KMnO_4$ jusqu'à persistance de la coloration rose pâle pendant environ 30 secondes : **noter V_1**

Blanc

→ Réalisé avec 25 mL d'eau distillée dans les mêmes conditions que l'essai

→ Noter le volume obtenu : **V_0 avec V_0 < 0,1 mL**

Etalonnage

→ Dans l'erlen du dosage du blanc : ajouter V_4 = 5 mL de la solution d'oxalate de sodium. Réchauffer à 80°C.

→ Titrer avec $KMnO_4$ jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle pendant 30 secondes : **noter V_2**

Expression des résultats

- $I_{Mn} = f\frac{(V_1 - V_0)}{V_2}$ avec $f = \frac{V_4.[NaC_2O_4].M_0.1000}{1000.V_5}$
- V_0 : vol $KMnO_4$ en mL pour le blanc
- V_1 : vol $KMnO_4$ en mL pour l'essai
- V_2 : vol $KMnO_4$ en mL pour l'étalonnage
- V_4 : volume d'oxalate consommé pour le titrage
- 1000 : utilisé pour calculer $[NaC_2O_4]$ de mM en mmol.mL^{-1}
- M_0 : masse molaire en mg d'oxygène par mL
- V_5 : volume d'échantillon en mL
- 1000 (dénominateur) : utilisé pour recalculer la valeur mesuré à 1 L du volume d'échantillon en mL par L
- Résultats donnés avec 2 chiffres significatifs en mg O_2.L^{-1}

Dosage des ions nitrites NF T 90-013

Principe

- La diazotation de la sulfanilamide par les nitrites en milieu acide en présence de N-(1-Naphtyl)-éthylène-diamine-dichlorhydrate donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage colorimétrique.

Domaine d'application

- Cette méthode est applicable aux eaux dont la teneur en nitrites est supérieure à 1 µg.L^{-1} de N-NO_2^- jusqu'au maximum de 0,25 mg.L^{-1} en utilisant le volume de prise d'essai maximal, soit 40 mL.

Réactifs

- Réactif de diazotation
- Solution mère NO_2^- à 100 mg.L^{-1} à diluer au 1/100

Mode opératoire

➔ Gamme d'étalonnage

- Gamme en 9 fioles contenant 0 à 10 µg de nitrites par fiole.
- Compléter à 40 ± 2 mL avec de l'eau distillée. Ajouter 1 mL de réactif de diazotation. Agiter. Compléter au volume. Attendre 20 minutes. Lire à 540 nm.

Volume solution fille	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Masse N-NO_2^- en µg	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10

➔ Echantillon

- Si [N-NO_2^-] < 0,25mg.L^{-1} ⇒ Volume d'essai = 40mL
- Si [N-NO_2^-] > 0,25mg.L^{-1} ⇒ Réduire Volume d'essai

- Ajouter à la prise d'essai 1 mL de réactif de diazotation.
- Mélanger.
- Ajuster au volume. Attendre 20 min.
- Attendre 20 min. Lecture à 540 nm.

Expression des résultats

- La concentration de nitrite exprimée en mg d'N par litre est donnée

par : $C = \frac{m_N}{V}$

Avec :

- m_N : masse de NO_2^- exprimée en µg d'azote soit N-NO_2^-
- V : volume en mL de la prise d'essai

Dosage du phosphore EN 1189 (Méthode au molybdate d'ammonium)

Principe

- En présence d'une solution acide sulfurique de molybdate et d'antimoine, les PO_4^{3-} conduisent à la formation d'un complexe qui réduit par l'acide ascorbique donne un complexe de bleu de molybdène de couleur vive bleu absorbant à 830 nm.

Domaine d'application

- La méthode sont applicables à tous types d'eaux, eau de mer et effluents compris. Les teneurs en phosphore déterminables sans dilution sont comprises entre 0,005 et 0,8 mg.L^{-1}.

Réactifs

- H_2SO_4 à 9 mol.L^{-1} ; Acide ascorbique 100 g.L^{-1}.
- Solution de molybdate acide.
- Solution étalon mère de phosphate à 50 mg.L^{-1} à diluer pour obtenir une solution étalon fille de concentration 2 mg P.L^{-1}.

Mode opératoire

➔ Tableau d'étalonnage

Fioles de 50 mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eau	Compléter à environ 40mL										
Acide ascorbique	1 mL partout										
Molybdate	2 mL partout										
Eau	Compléter à environ 50mL										
	Attendre 10 à 30 minutes ; Lire à 880 nm										

➔ Essai

Volume en mL	40	20	10	5
[P] prévue en mgL^{-1}	0 - 0,8	0 - 1,6	0 - 3,2	0 - 6,4

➔ Essai à blanc

- Effectuer un essai à blanc suivant le même mode opératoire en remplaçant la prise d'essai par de l'eau distillée.

Expression des résultats

- Calculer la concentration en orthophosphates, ρ_P, exprimée en mg par litre à l'aide de l'équation suivante :

On a $$[P] \text{ en mg.L}^{-1} = \frac{(A-A_0).V_{MAX}}{f.V_S}$$ avec

- A : absorbance prise essai
- A_0 : absorbance essai blanc
- f : pente courbe absorbance exprimée en Litres par mg
- V_{MAX} : volume de la fiole jaugée en mL (50 mL)
- V_S : volume réel de la prise d'essai en mL

Il est nécessaire d'arrondir les résultats avec 3 chiffres significatifs en suivant les consignes du tableau ci après :

Concentration en mg de P.L^{-1}	Arrondi à x mg.L^{-1}
Inférieure à 0,1	± 0,001
Entre 0,1 et 10	± 0,01
Supérieure à 10	± 0,1

Dosage des ions sulfates NF T 90-040 (Méthode néphélométrique)

Principe

- La réaction consiste en la précipitation des ions sulfate en présence de $BaCl_2$ en milieu acide (HCl) en sulfate de baryum qui est stabilisé par une solution de polyvinylpyrrolidone. La mesure est en fait néphélométrique à 650 nm.

Domaine d'application

- La méthode est applicable à des eaux parfaitement limpides et non colorées pour des teneurs de 5 à 40 mg.L^{-1} en SO_4^{2-}. Pour des concentrations supérieures, une dilution est à prévoir.

Réactifs

- HCl à 10 % ; Agent stabilisant (polyvinylpyrrolidone à 25 %)
- Solution $BaCl_2$ à 10 %
- Solution mère SO_4^{2-} à 150 mg.L^{-1}

Mode opératoire

→ Tableau d'étalonnage

Fioles	0	1	2	3	4	5	6
Solution étalon	0	1	3	5	7	9	10
Eau	50	49	47	45	43	41	40
HCl	1 mL partout						
Solution $BaCl_2$	5 mL partout						
$[SO_4^{2-}]$ en µg	.0	150	450	750	1050	1350	1500
$[SO_4^{2-}]$ en mg.L^{-1}	0	3	9	15	21	27	30

- Agiter 2 à 3 fois puis repos 15 à 20 min.
- Agiter avant mesure à 650 nm.

→ Echantillon

Dans une fiole de 50 mL introduire :

- 50 mL d'eau à doser ; 1 mL HCl ; 5 mL de stabilisant
- Puis traiter l'échantillon comme les étalons.

Expression des résultats

- Déduire de la valeur lue lors de la mesure à partir de la courbe d'étalonnage, la concentration en ions sulfates de la prise d'essai, après avoir retranché la valeur lue pour le témoin.

- Exprimer la concentration en ions sulfates dans l'échantillon en mg par litre en tenant compte de toute dilution éventuelle lors de la mesure.

INDEX ALPHABÉTIQUE

analyse physico-chimique :
- Les techniques de laboratoire 160 p. (A) E. BOURGUET, C. AUGÉ
- Spectrométrie de masse 320 p. (C) G. DUGUAY
- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes physico-chimiques 256 p. (B) J.-P. SINE

mécanique :
- Mécanique générale. Cours, exercices et problèmes corrigés 288 p. (B) Cl. CHÈZE, H. LANGE
- Actions mécaniques. Statique. Inertie. De la théorie aux applications 224 p. (A) Cl. CHÈZE, F. BRONSARD
- Vibrations des structures 224 p. (B) G. VENIZELOS

milieux continus :
- Mécanique des milieux déformables 288 p. (B) M. FOURAR, Cl. CHÈZE
- Théorie microscopique des liquides 480 p. (C) J.-L. BRETONNET
- Les écoulements de fluides newtoniens 384 p. (C) J.-N. GENCE

génie mécanique
- Détermination des éléments de machines 360 p. A. BOURDON, L. MANIN, D. PLAY
- Conception et construction des moteurs alternatifs 288 p. (C) Ph. ARQUÈS
- Transmissions mécaniques de puissance. Boites de vitesses automatiques 288 p. (C) Ph. ARQUÈS
- Ingénierie des turbomachines. Cours et exercices résolus 288 p. (C) M. PLUVIOSE

structures :
- Dimensionnement des structures. Résistance des matériaux 224 p. (B) D. CHÈZE
- Mécanique des structures. Du calcul analytique au calcul matriciel 288 p. (B) J.-Ch. CRAVEUR, Cl. CHÈZE
- Vibrations des structures pour l'ingénieur et le technicien 264 p. (C) B. COMBES
- Comprendre les éléments finis. Structures 288 p. (C) A. CHATEAUNEUF

thermodynamique :
- La thermodynamique des principes aux applications 312 p. (C) Cl. CHEZE, P. BAUER
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation 288 p. (C) G.-M. CÔME
- La méthode modale en thermique 320 p. (C) G. LEFEBVRE
- Transferts thermiques, application à l'habitat. Méthode nodale 224 p. (C) H. CORTES, J. BLOT
- Combustion. Inflammation, combustion, pollution, applications 320 p. (C) Ph. ARQUÈS

énergétique :
- Moteurs alternatifs à combustion interne. De la théorie à la compétition 288 p. (B) Ph. ARQUÈS
- Machines à fluides. Principes et fonctionnement 288 p. (C) M. PLUVIOSE
- Conversion d'énergie par turbomachines 288 p. (C) M. PLUVIOSE
- Propulseurs aéronautiques et spatiaux 288 p. (C) P. BAUER
- Piles à combustible. Principes, modélisation, applications 192 p. (B) B. BLUNIER, A. MIRAOUI
- Énergie solaire. Calculs et optimisation 320 p. (B) J. BERNARD
- Énergie nucléaire 1. De la théorie aux applications 256 p. (B) J. BERNARD
- Énergie nucléaire 2. Les réacteurs nucléaires électrogènes 288 p. (B) J. BERNARD

science des matériaux :
- Introduction à la cristallochimie. Solides cristallisés et empilements compacts 160 p. (A) D. RIOU
- Propriétés et comportements des matériaux - 2e édition 336 p. (B) A. CORNET, F. HLAWKA
- Métallurgie mécanique - 2e édition 320 p. (B) A. CORNET, F. HLAWKA
- Fatigue des structures. Endurance, rupture, critères, contrôle, durabilité 320 p. (C) G. HENAFF, F. MOREL
- Endommagement interfacial des métaux 256 p. (C) G. SAINDRENAN, R. LE GALL, F. CHRISTIEN
- Cycle de vie des surfaces industrielles (312 p. (C) F. HLAWKA, A. CORNET

génie civil :
- Béton armé. Application de l'eurocode 2 224 p. (B) R. NICOT
- Analyse et dimensionnement sismiques 224 p. (B) P. LESTUZZI

productique :
- Méthodes, productique et qualité 224 p. (B) J.-M. CHATELET
- Maintenance industrielle 288p. (B) J.M. AUBERVILLE
- Analyse et maintenance des automatismes industriels 192 p. (B) A. REILLER
- TGAO La technologie de groupe 288 p. (C) A. NADIF

génie industriel :
- Maîtriser la conduite de projet 192 p. (A) C. ALONSO
- Management de projet technique 192 p. (B) C. CAZAUBON, G. GRAMACIA, G. MASSARD
- Organisation et génie de production 224 p. (B) F. LAMBERSEND
- Méthode d'aide à la décision. Approche théorique et études de cas 192 p. (B) R. LABBÉ

électricité générale :
- Vade-mecum d'électrotechnique 312 p. (A) C. LE TRIONNAIRE, J.-P. PICHENY
- Circuits électriques. Régimes continu, sinusoïdal et impulsionnel 192 p. (A) J.-P. BANCAREL
- Les lois de l'électricité 288 p. (A) M. PIOU
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 256 p. (A) D. VINCENT, N. ORTEGA
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 1997/2008 224 p. (A) D. VINCENT
- T.P. d'électrotechnique par simulation avec PSIMDEMO 224 p. (A) F. LEPLUS

machines électriques :
- Moteurs à courant alternatif 288 p. (A) D. JACOB
- Le moteur asynchrone. Régimes statique et dynamique 160 p. (C) L. MUTREL
- Machines à courant alternatif 240 p. (B) D. NAMANE
- Modélisation et commande des moteurs triphasés 256 p. (C) G. STURTZER, E. SMIGIEL
- Électrotechnique. Machines et réseaux Cours Supélec 256 p. (C) J.-P. FANTON
- Machines électriques. Théorie et Mise en oeuvre Cours Supélec 256 p. (C) Ph. BARRET
- Machines électriques tournantes 384 p. (C) B. LAPORTE

électronique de puissance :
- Electronique de puissance, Principes, fonctionnement, dimensionnement 256 p. (A) D. JACOB
- Les redresseurs, Redresseurs à diodes, à thyristors et mixtes 336 p. (B) J. MIGNARD, C. PIN

électronique :
- Les fondamentaux en électronique 224 p. (A) P. ROCHETTE
- Des clés pour l'électronique. Travaux dirigés illustrés par simulation 160 p. (A) B. GIRAULT
- Les oscillateurs en électronique. Cours et exercices corrigés 160 p. (B) G. COUTURIER
- L'outil graphique en électronique et automatique 224 p. (B) J. BAILLOU, G. CHAUVAT, C.PEJOT
- Modulation d'amplitude, Cours et exercices 352 p. (C) F. BIQUARD
- Amplificateurs fondamentaux et opérationnels. Cours et exercices corrigés 352 p. (B) A. LANTZ
- Electronique radiofréquence Cours Supélec 256 p. (C) A. PACAUD
- Electronique analogique rapide 216 p. (C) A. FABRE
- Circuits spécialisés de l'électronique actuelle 320 p. (C) A. et D. DEVILLE

semi-conducteurs :
- Composants à semiconducteurs Cours Supélec 256 p. (C) O. BONNAUD, A. PACAUD
- Technologie mirco-électronique. Du silicium aux circuits intégrés 160 p. (B) O. BONNAUD
- Détecteurs à semi-conducteurs, Principes et matériaux 224 p. (C) J-P. PONPON
- Les semiconducteurs de puissance Cours Supélec 256 p. (C) P. ALOÏSI

électronique numérique :
- Électronique numérique. Fonctionnement, modélisation, circuits intégrés 320 p. (B) A. et D. DEVILLE
- Circuits intégrés numériques. Du transistor au microprocesseur 224 p. (A) A.-Riadh BABA-ALI

traitement du signal :
- Signaux et systèmes continus et échantillonnés 192 p. (B) M. VILLAIN
- Signaux et systèmes linéaires Cours Supélec 192 p. (B) A. PACAUD
- Traitement du signal analogique. Cours 224 p. (A) T. NEFFATI
- Traitement du signal analogique. Exercices et problèmes résolus 224 p. (B) T. NEFFATI
- Ingénierie du signal. Théorie et pratique 224 p. (B) Ph. COURMONTAGNE
- Analyse et traitement du signal. Approches pour l'ingénieur 320 p. (B) Ph. GAILLARD, R. LENGELLE
- Théorie et pratique du signal déterministe et aléatoire, continu et discret 384 p. (B) J.-P. TANGUY

filtrage numérique :
- Débuter en traitement numérique du signal 224 p. (A) J.-N. MARTIN
- Analyse et contrôle numériques du signal 192 p. (B) Ph. DESTUYNDER, F. SANTI
- Traitement numérique du signal. Théorie et applications 256 p. (C) K. KPALMA, V. HAESE-COAT

automatique :
- Ce qu'il faut savoir sur les automatismes, Fiches-résumés 256 p. (A) P. GRARE, I. KACEM
- Systèmes asservis linéaires 224 p. (B) M. VILLAIN
- Asservissements linéaires continus 288 p. (B) P. ROUSSEAU
- Commande analogique et numérique des systèmes 384 p. (B) R. KONN
- Systèmes et asservissements continus 320 p. (C) É. OSTERTAG
- Régulation PID en génie électrique. Étude de cas 256 p. (C) D. JACOB
- Problèmes résolus d'automatique 288 p. (B) Ch. BURGAT
- Problèmes résolus d'automatique par thèmes et par types d'application 256 p. (B) R. HUSSON
- Développement des Grafcets - 2e édition 192 p. (B) B. REEB

robotique :
- Traité de robotique. 1- Les architectures, conception,modélisation, équations 432 p. (C) C. BOP
- Traité de robotique. 2- Les parties opératives 336 p. (C) C. BOP
- Commande numérique des systèmes Cours Supélec 256 p. (C) E. GODOY, É. OSTERTAG
- Commande et estimation multivariables 288 p. (C) É. OSTERTAG
- Commande automatique des systèmes linéaires, utilisation de MATLAB 256 p. (C) V. MINZU, B. LANG
- Commande et diagnostic des systèmes dynamiques 320 p. (C) R. TOSCANO
- Ingénierie de la commande des systèmes 256 p. (C) A. CROSNIER, G. ABBA, B. JOUVENCEL, R. ZAPATA

informatique industrielle :
- Bit après bit. Computers 1 320 p. (B) J.-J. MERCIER
- Séquence après séquence. Computers 2 288 p. (B) J.-J. MERCIER
- Instruction après instruction. Computers 3 320 p. (C) J.-J. MERCIER
- Circuits logiques programmables. Mémoires, PLD, CPLD, FPGA 256 p. (B) A. NKETSA
- Du binaire au processeur 320 p. (BC) E. MESNARD
- Concevoir son microprocesseur 256 p. (B) J.-Ch. BUISSON
- Logique combinatoire et séquentielle. Système, méthodes, réalisations 320 p. (C) Cl. BRIE
- Architecture des systèmes sur puce 320 p. (C) A. ATTOUI

image :
- Traitement de l'image et de la vidéo, avec exercices pratiques en Matlab et C++ 240 p. (C) R. BELAROUSSI

communication, réseaux :
- Lignes de transmission 224 p. (B) R. MEYS
- Transmission de l'information 192 p. (B) Ph. FRAISSE, D. MARTY-DESSUS, R. PROTIÈRE
- Architectures des réseaux et télécommunications 192 p. (B) P. LORENZ
- Réseaux Intranet et Internet, Architecture et mise en œuvre 336 p. (B) J. PHILIP
- Codes correcteurs. Principes et exemples 192 p. (C) J. BADRIKIAN

bases de données :
- Bases de données. Implémentation avec Access 256 p. (B) — J. AUBERT
- Conception méthodique des bases de données. Un guide de bonne pratique 224 p. (A) — G. BUENO
- Gradualité et imprécision dans les bases de données 320 p. (B) — P. BOSC, L. LIÉTARD, O. PIVERT, D. ROCACHER

bureautique :
- Excel pour l'ingénieur - 2e édition 336 p. (B) — Ph. BELLAN

processus temps réel :
- Approche du temps réel industriel 160 p. (A) — J.-M. DE GEETER
- Gestion des processus industriels temps réel 224 p. (B) — J.-J. MONTOIS

programmation :
- Alogorithmes fondamentaux et langage C 320 p. (B) — J.-L. IMBERT
- Le langage C par l'exemple 320 p. (A) — Ph. ROBINET
- Du procédural à l'objet : les langages C et C++ 352 p. (B) — J. PHILIPP
- Belle programmation et langage C Cours Supélec 192 p. (C) — Y. NOYELLE
- Programmation avec le langage Python 336 p. (C) — X. DUPRE
- Compilations des langages de programmation 192 p. (C) — M. GAUTIER

génie logiciel :
- Méthode orientée objet intégrale MACAO 320 p. (B) — J.-B. CRAMPES
- La conception orientée objet, évidence ou fatalité 160 p. (B) — J.-L. CAVARERO, R. LECAT
- Conception des systèmes d'information. Méthodes et techniques 320 p. (B) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Spécification des logiciels. Deux exemples : Z et UML 320 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés de conception logicielle. Modélisation par la pratique 320 p. (B) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés d'UML. Passeport pour une maîtrise de la notation 320 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés en langage Z. Spécifications formelles par l'exemple 256 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY

ergonomie :
- Interfaces graphiques ergonomiques. Conception, modélisation 192 p. (B) — J.-B. CRAMPES
- Analyse des tâches en ergonomie 160 p. (A) — M. MOSCATO

logistique :
- Logistique interne 160 p. (A) — L. AMODEO, F. YALAOUI

sécurité :
- Sécurité des ouvrages. Risques. Géotechnique 320 p. (C) — J.-L. FAVRE
- Risques et sécurité 224 p. (C) — J.-F. GUYONNET

économie :
- Gestion financière. Analyse et politique financières de l'entreprise 256 p. (B) — A. RIVET
- Méthodes mathématiques pour les finances 384 p. (C) — J.-Ph. ARGAUD, O. DUBOIS
- Les marchés à terme agricoles 256 p. (B) — N. HABERT
- La Bourse et les produits boursiers 320 p. (B) — D. ARNOULD

législation :
- La réglementation du travail 160 p. (A) — Ph. MALINGREY
- Le travail salarié 256 p. (A) — P. IRIART
- Connaître et comprendre le droit. Principes et cas pratiques 256 p. (B) — C. GABET

éthique :
- Science, technologie et éthique 288 p. (B) — S. LAVELLE

Achevé d'imprimer par Corlet, Imprimeur, S.A. - 14110 Condé-sur-Noireau
N° d'Imprimeur : 157611 - Dépôt légal : octobre 2013 - *Imprimé en France*

La collection TECHNOSUP dirigée par Claude Chèze est une sélection d'ouvrages dans toutes les disciplines, pour les filières technologiques des enseignements supérieurs.

Niveau A	Approche (éléments, résumés ou travaux dirigés)	IUT - BTS - 1er cycle
Niveau B	Bases (cours avec exercices et problèmes résolus)	IUP - Licence
Niveau C	Compléments (approfondissement, spécialisation)	Écoles d'ingénieurs, Master

L'ouvrage : niveau B (IUP - Licence)

Pour tous les professionnels concernés par les problèmes de l'eau, comme pour les étudiants en génie de l'environnement, l'ouvrage propose un panorama global des différents aspects de l'analyse des eaux.

Les principes, directives européennes, lois et règlements français sont d'abord exposés et clairement expliqués.

Puis sont développés méthodiquement la théorie et la mise en œuvre pratique des différentes méthodes d'analyses volumétriques puis spectrophotométriques, ainsi que des dosages spécifiques à l'eau usée et aux boues. Chaque analyse est détaillée avec soin et est facilement réalisable en laboratoire sans équipements sophistiqués.

Enfin, dans une dernière partie est abordé le traitement statistique des résultats expérimentaux qui sont obtenus en application d'un protocole, afin de le valider.

Le livre est très facilement abordable.

Pour en faciliter et contrôler l'assimilation, il est complété par un grand nombre d'exercices corrigés.

Les auteurs :

Claude CARDOT, agrégé de génie biologique-biochimie, est professeur au Lycée Borda à Dax où il a participé à la mise en place du BTS Métiers de l'eau et animé diverses formations. Il est l'auteur dans la même collection des deux ouvrages : « les traitements de l'eau » et « techniques appliquées au traitement de l'eau ».

Arnaud GILLES, agrégé de mathématiques, est professeur au Lycée Borda à Dax, où il enseigne en BTS Métiers de l'eau.

Illustration de couverture : Dessin de Léonard de Vinci.





www.editions-ellipses.fr